

Procédure expérimentale

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents réactifs utilisés, de l'appareillage et de la méthodologie expérimentale adoptée.

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

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. Celle-ci a servi d'une part, dans la préparation des solutions étalons et d'autre part lors des essais en solutions synthétiques.

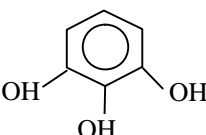
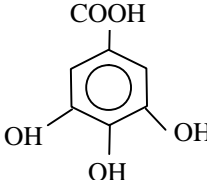
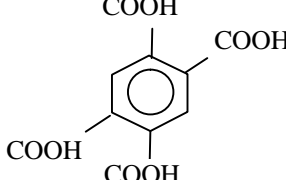
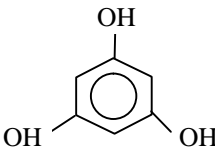
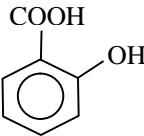
I.2.1.1. Choix des composés organiques

Le choix des composés organiques a été orienté sur des acides aromatiques susceptibles d'être des monomères des structures de substances humiques. Nous nous sommes également intéressés à la position et au nombre des fonctions acides faibles sur le noyau aromatique pour mieux définir le rôle de groupements fonctionnels sur l'élimination par coagulation-floculation.

Les composés organiques que nous avons utilisés pour les besoins de notre étude sont des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 10 précise la structure chimique et les masses molaires de ces composés.

Tableau 10

Symbolisation des composés organiques étudiés

 <p>Pyrogallol</p> <p>Masse molaire = 126.11</p>	 <p>Acide gallique</p> <p>Masse molaire = 172.12</p>	 <p>Acide pyroméllitique</p> <p>Masse molaire = 254.15</p>
 <p>Phloroglucinol</p> <p>Masse molaire = 162.14</p>	 <p>Acide salicylique</p> <p>Masse molaire = 138.12</p>	

I.2.1.2. Milieux de dilution**a) Eau distillée**

Nos expériences ont été d'abord conduites en eau distillée. Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité voisine de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH variant entre 6,12 et 6,7

b) Eaux minéralisées

Pour une meilleure appréciation de l'influence de la minéralisation totale sur l'élimination des composés organiques, nous avons testé au cours de nos manipulations des eaux minéralisées qui sont :

- Une eau de source moyennement minéralisée, c'est l'eau commercialisée **d'Ifri**.
- Une eau relativement minéralisée, provenant d'un puits de 76 m de profondeur. Ce puits est situé dans la daïra de **Djamorah** à 36 km de la ville de Biskra.
- Une eau fortement minéralisée, provenant d'un forage situé à proximité de l'université de **Biskra** (El Allia). Cette eau est destinée à l'alimentation en eau potable.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux déterminées en laboratoire sont récapitulées dans le tableau 11.

Tableau 11

Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques

Caractéristiques Eaux de dilution	pH	TAC (°F)	TH (°F)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ²⁻ (mg/l)	Conductivité (ms/cm)
Eau d'Ifri	7.34	24	48	144	29	70	42	6.64	0.64
Eau de Djamorah	7.51	24	102	184	134	240	400	1.32	1.61
Eau de Biskra (El Allia)	7.98	22	208	400	259	730	890	19	4.75

c) Eaux de surface

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

- Foum- El- Gherza, situé au pied des massifs des Aurès, à 18 km à l'Est de Biskra.
- Fontaine des gazelles, situé à Outaya, à 29 km au Nord de Biskra.

Le tableau 12 regroupe les différentes caractéristiques de ces eaux

Tableau 12

Caractéristiques des eaux de surface étudiées

Eaux étudiées Caractéristiques	Eau Foum-El-Gherza	Eau Fontaine des gazelles
pH	7.30	7.62
TAC (°F)	7	9
TH (°F)	116	94
Ca ²⁺ (mg/l)	380	288
Mg ²⁺ (mg/l)	50	53
Cl ⁻ (mg/l)	100	110
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	515	465
NO ₃ ²⁻ (mg/l)	2.21	0
Conductivité (ms/cm)	1.2	1.14
Turbidité (N T U)	3.2	4.2
Absorbance (254 nm)	0.057	0.084
Absorbance (295nm)	0.029	0.058
Absorbance (270 nm)	0.049	0.068
Absorbance (220 nm)	0.277	0.443

I.2.1.3. Préparation du coagulant

Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

I.3. Méthodes analytiques

I.3.1. Dosage des composés organiques

I.3.1.1. Spectrophotométrie

Le pourcentage d'abattement des composés organiques est évalué par la mesure de la densité optique (DO) ou de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un appareil UV-visible WPA LIGHT WAVE, le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. Les longueurs d'onde utilisées sont présentées dans le tableau 13 et elles correspondent, pour chaque molécule, au maximum d'absorbance. Notons que pour 0.5 mg/l du pyrogallol, nous avons choisi à nos mesures, la valeur de 220 nm car aucune exploitation des données n'a pu être faite à 270nm.

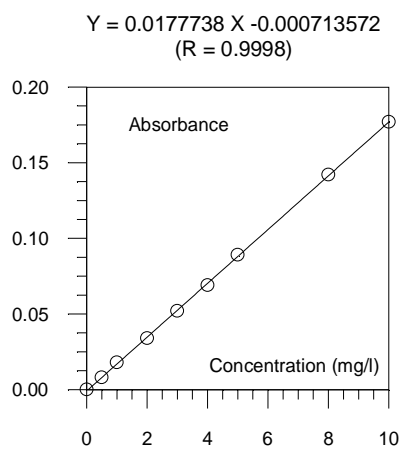
Tableau 13

Longueurs d'onde à l'optimum d'absorbance d'acides organiques.

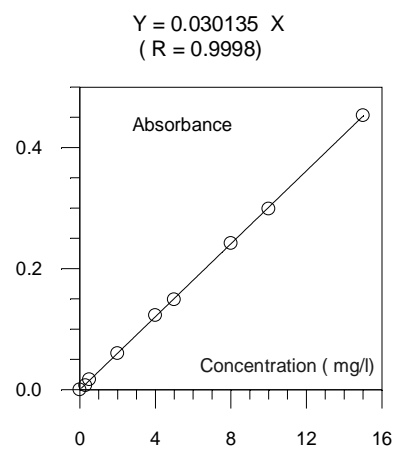
Composé organique	Longueur d'onde (nm)
Acide salicylique	295
Phloroglucinol	270
Acide gallique	254
Acide pyroméllitique	220
Pyrogallol	270

I.3.1.2. Etalonnage

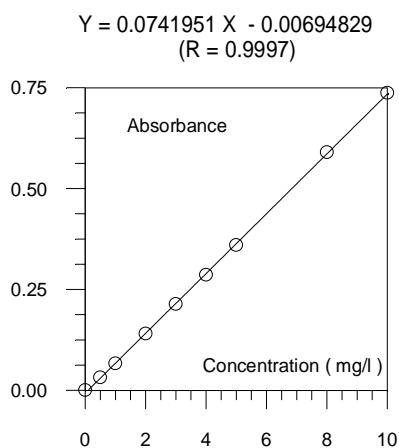
Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons. Ces courbes sont établies dans chaque milieu de dilution et pour chaque type de molécules organiques. Les tableaux 1 et 2 en annexe et les figures 5 et 6 représentent l'étalonnage des composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées.



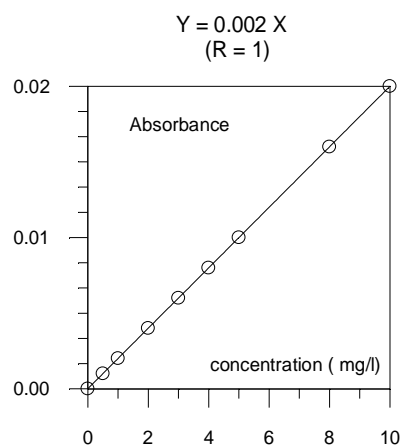
a) Acide salicylique



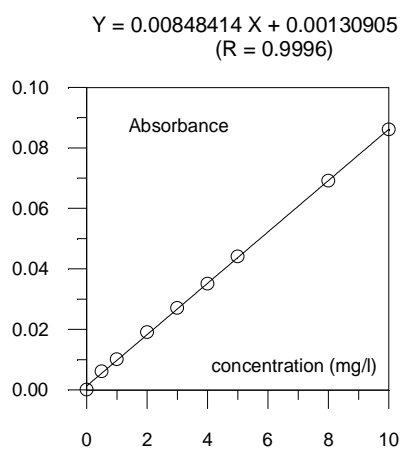
b) Acide gallique



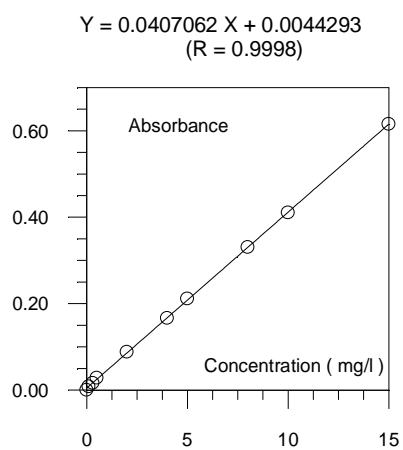
c) Acide pyroméllitique



d) Phloroglucinol

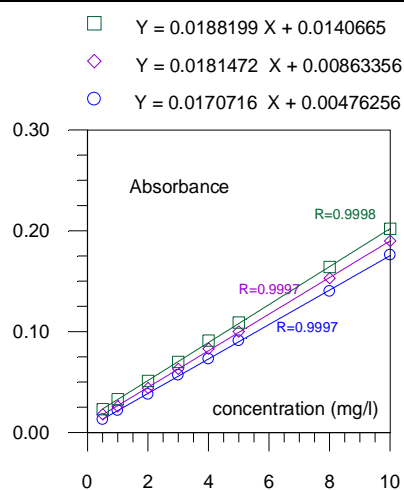


e) Pyrogallol (270nm)

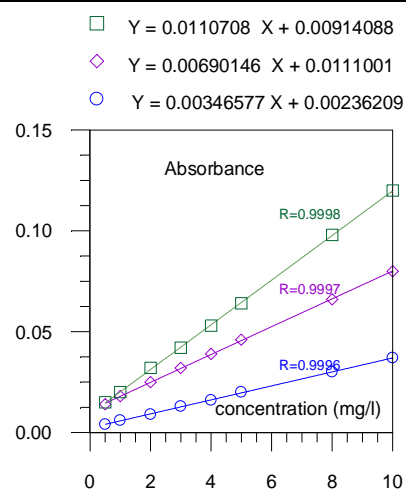


f) Pyrogallol (220nm)

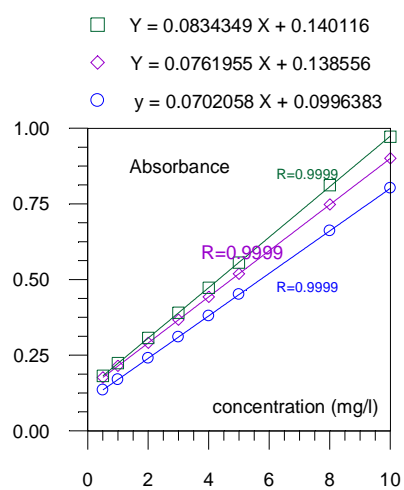
Figure 5 : Etalonnage des acides organiques en eau distillée



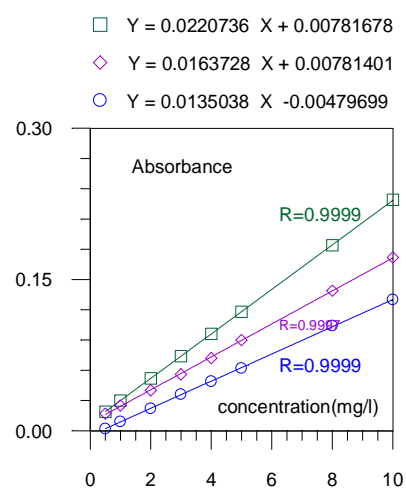
a) Acide salicylique



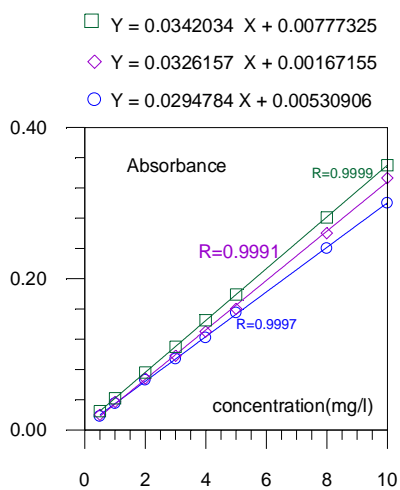
b) Phloroglucinol



c) Acide pyroméllitique



d) Pyrogallol



e) Acide gallique

Figure 6 : Etalonnage des acides organiques en eaux minéralisées

(\square) Eau Biskra ; (\diamond) Eau Djamorah ; (\circ) Eau Ifri

I.3.1.3. Précision des mesures

Nous avons recours au traitement statistique pour évaluer l'incertitude des mesures.

Rappelons d'abord les relations suivantes :

$$\bar{x} = \sum x_i / n ; \text{ (la moyenne)}$$

$$\sigma = [\sum (x - x_i)^2 / (n - 1)]^{1/2} ; \text{ (l'écart type)}$$

x_i : les valeurs mesurées

n : nombre de mesures

Pour estimer l'erreur sur une manipulation donnée, nous avons pratiqué le même traitement sur les six béchers en coagulant à 50 mg/l de sulfate d'aluminium selon la technique du jar-test des solutions contenant une concentration constante d'acide gallique (5 mg/l).

Tableau 14

Données brutes sur la reproductibilité pour une même manipulation

N° du Bêcher	1	2	3	4	5	6
Absorbance (254 nm)	0.044	0.045	0.047	0.044	0.045	0.047

Pour un nombre limité de mesures, les limites de confiance peuvent être fixées par :

$$\bar{x} - t \sigma < x_i < \bar{x} + t \sigma$$

La moyenne calculée (\bar{x}) et l'écart type (σ) sont respectivement de 0,045 et $2,68.10^{-3}$.

Avec la probabilité de 95% et $N = n-1 = 5$, la table de Fischer donne : $t = 2,6$.

Les limites de confiance pour cette mesure sont :

$$0.045 - 0.0070 < x_i < 0.045 + 0.0070$$

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

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par *Rodier* (1984) et *Tardat-Henry* (1984) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé :

- ⇒ Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre digital (OP211/1). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4, 7 et 9.
- ⇒ La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type « WTWD 812 WEILH » donnant des mesures en $\mu\text{S/cm}$ et en mS/cm .
- ⇒ Le dosage de certains éléments minéraux (SO_4^{2-} , NO_3^-) a été effectué par un photomètre du type « PALINTEST PHOTOMETER 5000 ».

- ▬ Le dosage des chlorures a été réalisé par la méthode de Mohr (*Rodier*, 1984).
- ▬ Le dosage de l'aluminium résiduel a été effectué par photomètre du type « HANNA C 100 multiparameter ion specific meter ». La gamme de détection de cet appareil s'étend de 0 à 1 mg/l.
- ▬ Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à L'EDTA et par acidimétrie (*Rodier*, 1984 ; *Tarda-Henry*, 1984).

1.4. Description des essais de floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers remplis chacun de 500 ml d'eau.

Au cours de notre étude, les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée d'une demi-heure.

Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Ces conditions expérimentales peuvent se justifier par les résultats d'études antérieures se rapportant à la coagulation-floculation de divers composés organiques :

Une durée très importante d'agitation rapide n'a pas d'effet significatif sur l'élimination de composés organiques (*Lefebvre*, 1990 ; *Rahni*, 1994 ; *Guesbaya*, 1998). 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. L'ajout du tampon phosphate ou autre a été volontairement évité pour ne pas provoquer de réactions secondaires avec l'aluminium. Pour la phase d'agitation lente, l'étude réalisée par *Guesbaya* (1998) sur la coagulation-floculation de substances humiques, a montré que le meilleur floc est obtenu à 60tr/min pendant 30 min.

Nous avons comparé en eau distillée l'abattement des composés organiques par mesures d'absorbance après 3 heures de décantation et après une demi-heure de décantation +filtration sur membrane (la technique adoptée), les résultats ont abouti aux mêmes rendements. La figure 7 montre à titre d'exemple, l'influence des deux techniques sur les rendements d'élimination de l'acide salicylique en eau distillée.

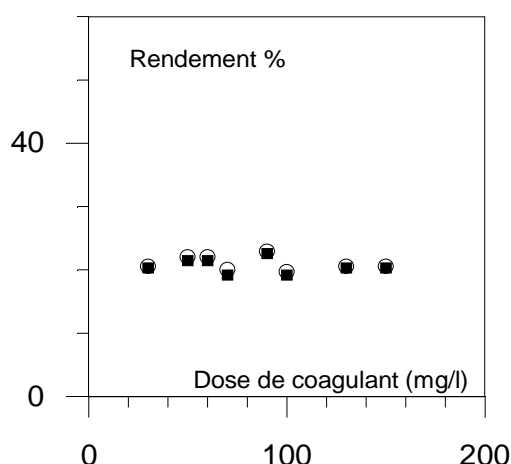


Figure 7 : Influence des conditions de décantation et de filtration sur l'élimination d'acide salicylique(5 mg/l)

(■) 3 heures de décantations ; (○) 30 minutes de décantation +filtration

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 conduit dans un premier temps en eau distillée.

Chacun des composés organiques a été dissous à raison de 5mg/l d'eau distillée puis coagulés à différentes teneurs en sulfate d'aluminium.

Le pH est ensuite varié dans la gamme de 3.5 à 10.5, par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0.1N). Dans ce cas la dose de coagulant est maintenue fixe dans des solutions dopées par 5mg/l en chacun d'acides organiques. Les rendements d'élimination sont ensuite évalués.

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer, plusieurs essais ont été conduits à partir des concentrations croissantes d'acides organiques, coagulés avec des doses variables en sulfate d'aluminium.

Le tableau 15 montre les concentrations d'acides organiques étudiés et les doses de coagulant testé.

Tableau 15

Conditions expérimentales des essais de floculation en eau distillée.

Paramètres Composés organiques	Teneurs initiales (mg/l)	Dose de coagulant(mg/l)	pH des essais	
			pH non ajusté	pH ajusté
Acide pyroméllitique	0.5	3 à 70	— -	5.5
	2	5 à 90	—	5.5
	5	10 à 150	5.51	5.5 ; 4 à 8
	8	30 à 200	-	5.5
	10	10 à 300	-	5.5
Acide gallique	0.5	5 à 100	5.82	-
	2	5 à 100	5.9	-
	5	10 à 150	5.15	4.5 à 10.5
	10	30 à 150	5.44	-
Pyrogallol	0.5	0.3 à 70	6.55	-
	2	0.3 à 70	6.40	-
	5	1 à 70	6.28	4 à 9
	10	1 à 70	5.78	-
Acide salicylique	5	30 à 150	5.38	4 à 9
Phloroglucinol	5	3 à 70	6.33	3.5 à 9

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 5mg/l en eaux minéralisées puis coagulés 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 » 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 équivalent :

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

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

Les concentrations finales des composés organiques sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé dans les différents milieux de dilution.

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

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

La symbolisation utilisée représente :

UV_i : Absorbance UV initiale

UV_f : Absorbance UV finale

TUR_i : turbidité initiale

TUR_f : turbidité finale

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 présenté ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques. Nous avons également défini les conditions expérimentales pour la technique de jar-test par laquelle nous avons réalisé, au cours des différentes étapes, nos manipulations de coagulation-floculation.