

Introduction à la première partie

La matière organique dans les eaux de surface découle d'origines diverses et en toutes circonstances, elle est une source de nombreuses complications relativement à la qualité de l'eau. Malgré cela, aucune opération classique de traitement des eaux potables n'a été conçue pour éliminer spécifiquement ces substances.

Cependant, il est établi que, dans les usines de traitement, la coagulation-floculation suivie d'une décantation peuvent être efficaces, non seulement vis à vis de l'abattement de la turbidité mais également des matières organiques dissoutes (*Christian et al.*, 2000). C'est ainsi que l'optimisation de la clarification, principalement la coagulation-floculation est l'une des méthodes préconisées pour réduire au maximum cette charge organique (*Judd et Hills*, 2000 ; *Franceschi et al.*, 2002).

Notre étude étant une contribution expérimentale qui cherche à définir l'incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination d'acides organiques hydroxylés et carboxyliques, il nous a paru nécessaire de consacrer préalablement une partie aux données bibliographiques qui nous aidera au moment de la discussion de nos résultats expérimentaux.

■ Dans le premier chapitre, nous présentons un état de connaissances sur l'ensemble des composés organiques présents dans les eaux de surface et tout particulièrement les substances humiques. La composition en micropolluants organiques sera également précisée en citant les composés susceptibles d'être des constituants de base dans certaines structures de polymères organiques.

■ Nous abordons dans le second chapitre des rappels sur le procédé de coagulation-floculation, sur les réactions d'hydrolyse du fer et de l'aluminium ainsi que la situation et l'usage de ce procédé à travers le monde. Au cours de ce même chapitre, nous passons en revue les principales études réalisées traitant de l'effet de la coagulation-floculation sur l'élimination de la matière organique et ceci à partir d'eaux brutes, sur des solutions synthétiques de substances humiques ainsi que de certains composés organiques simples. Les mécanismes y intervenant seront aussi résumés en tenant compte des différents paramètres réactionnels.

Principales classes de composés organiques des eaux de surface

I.1. Introduction

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.

Au cours de ce chapitre, nous présentons un état des connaissances sur la matière organique existante dans les eaux naturelles et tout particulièrement les substances humiques.

I.2. Charges organiques globales des eaux de surface

Les notions de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) et d'indice permanganate constituent les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles (*Martin-Mousset et al., 1997*). Les valeurs généralement rencontrées dans les eaux superficielles, vont de 2 à 10 mg/l de COT (*Crathorne et al., 1984*) avec quelques teneurs plus élevées dans les eaux de retenue. Le tableau 1 présente quelques exemples de charges organiques dans les eaux de surface.

Tableau 1

Charges organiques de quelques eaux de surface à travers le monde

Eaux de surface	COT (mgC/l)	Ox. KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	Références
Barrage Ain-Zada (Algérie)	-	7.88	<i>Afoufou, 2002</i>
Barrage de Kaddara (Algérie)	5 à 5.1	5.2 à 6.40	<i>Achour et Moussaoui, 1993</i>
Barrage de Zerdez (Algerie)	-	40.4	<i>ANRH, 2001</i>
Rivière de Sebaou (Algérie)	18.2	7.60 à 8.40	<i>Achour et Moussaoui, 1993</i>
Rivière Vistula (Pologne)	2.2 à 7.8	-	<i>Kostyal, 1994</i>
Fleuve Mississipi (USA)	5 à 10	-	<i>Semmens, 1986</i>

Le COD représente environ 90% du COT. Il caractérise un milieu complexe comprenant une grande diversité de composés (*Martin-Mousset et al.*,1997) et est essentiellement issu de la dégradation des végétaux et des détritux d'animaux

Seule une faible fraction de COD des eaux naturelles, environ 20%, est représentée par les composés simples, sucres, acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures et de quelques autres composés organiques simples à l'état de traces (Tableau 2). L'identification de ces composés s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse (*Le Cloirec et al.*,1983)

Tableau 2

Contribution de différents composés organiques simples au carbone organique dissous des eaux naturelles (Thurman, 1985)

Composés	%COD
Acides carboxyliques	5 à 8 %
• Aliphatiques	
-acides gras volatils	2 %
-acides gras non volatils	4 %
-acides hydroxycarboxyliques et carboxyliques	1 à 2 %
• Acides aromatiques	1 %
Acides aminés	2 à 3 %
-acides aminés libres	0,5 %
-acides aminés combinés	2 à 3 %
Hydrates de carbone	5 à 10 %
-monosaccharides	1 %
-oligosaccharides	7 %
-polysaccharides	1 %
-saccharides combinés	1 %
Hydrocarbures	< 1 %
Composés à l'état de traces	< 1 %
-aldéydes	
-stérois	
-bases organiques	
-composés organiques soufrés	
-alcools, cétones, éthers	
-chlorophylles et autres pigments	

I.3. Les substances humiques

Les composés naturels qu'on identifie par les substances humiques représentent la partie remarquable de la charge organique des eaux naturelles, soit 40 à 60% parfois 90%, dans certaines eaux très colorées (*Thurman et Malcolm*, 1983 ; *Thurman*, 1985 ; *Legube et al.*, 1990). Les teneurs en ces substances ont été évaluées, d'après une étude portant sur plusieurs eaux de surface algériennes, entre 6.3 et 12.3 mg/l et elles représentent 60 à 90 % du COT de ces eaux (*Achour et Moussaoui*, 1993)

I.3.1. Définition et caractéristiques

Suivant une technique recommandée par l' "international humic society", *Thurman et Malcolm* (1981) définissaient les substances humiques comme la fraction organique dissoute retenue sur résine XAD8 à pH acide. Ces substances ont la particularité de résister à la décomposition bactérienne. Elles peuvent persister dans les eaux des centaines d'années ; leur formation est essentiellement basée sur un processus d'oxydation chimique et biologique de polysaccharides, de protéines et dérivés des tanins lignines. Ces mêmes molécules sont élaborées à leur tour par les microorganismes à partir des produits végétaux et animaux (*Schnitzer et Khan*, 1972 ; *Thurman*, 1985 ; *Malcolm*, 1985).

Le dosage global des substances humiques peut s'effectuer par colorimétrie (*Rodier*, 1984). De plus, elles peuvent être divisées par voie chimique, sur la base de leur solubilité, en deux sous-ensembles : les acides humiques (fraction précipitant à pH=1) et fulvique (fraction soluble à ce pH) (*Thurman*, 1985)

Les acides fulviques plus solubles que les acides humiques représentent toujours la fraction la plus importante (*Legube et al.*, 1990).

I.3.2. Propriétés chimiques et structure

Les substances humiques sont des macromolécules chargées négativement dans les conditions du pH des eaux naturelles (*Kim et al.*, 2001). Ces substances se caractérisent par des dimensions et poids moléculaires élevés ; les plus hautes masses moléculaires sont attribuées à la fraction des acides humiques (*Thurman et Malcolm*, 1983 ; *Malcolm*, 1985 ; *Thurman*, 1985).

La composition moyenne élémentaire des substances humiques est résumée sur le tableau 3. Cette composition est en réalité dépendante du milieu aquatique (*Christman et Ghassemi*, 1966 ; *Thurman*, 1985) et d'autre part elle est influencée par les saisons

(Liao et al.,1982) . En période estivale les substances humiques s'appauvrissent en oxygène et s'enrichissent en carbone.

Tableau 3

Analyse élémentaire des substances humiques (Croue, 1987)

Eléments chimiques	C	H	O	N	S	P
% en masse	40 à 60	4 à 6	30 à 50	0.5 à 2	< 1	< 1

Les propriétés chimiques des substances humiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels oxygénés, notamment les carboxyles et les hydroxyles. La présence de ces fonctions a été mise en évidence par les analyses spectrales (RMN-C¹³, RMN-infrarouge) et titrimétrique. Le tableau 4 présente quelques données issues de la bibliographie.

Tableau 4

Concentration en groupements fonctionnels oxygénés des substances humiques

Fonctions	Méthodes de Dosage	Concentration en méq/g SH		Références
		Ac.fulviques	Ac.humiques	
Carboxyles	Titration	6.4	4.7	Malcolm, 1985
	RMN-C ¹³ sol	6.8	6.8	Malcolm, 1985
	Titration	5.0 à 6.2	4.0 à 4.5	Thurman, 1985
	Titration	3.8 à 6.3	4.7 et 5	Oliver et Thurman, 1983
	Titration	6.0		Thurman et Malcolm, 1983
	RMN-C ¹³ sol	6.2		Thurman et Malcolm, 1983
	Titration	5.2 à 6.9		Legube et al., 1990
Hydroxyles des composés phénoliques	Titration	6.5	5.2	Achour, 2001
	Titration	0.8 à 2.1	2 et 2.5	Thurman, 1985
	RMN-C ¹³ sol	1 à 1.8	2 et 2.2	Thurman, 1985
	Titration	0.7 à 3.8	1.1 et 1.8	Oliver et Thurman, 1983
	Titration	1.6	1.9	Malcolm, 1985
	RMN-C ¹³ sol	2.1	3.9	Malcolm, 1985
	Titration	1.2 à 1.8		Croue, 1987
Titration	1.8	1.9	Achour, 2001	

Les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire (RMN- C^{13}) montrent que les substances humiques incluent dans leur structure des parties aliphatiques et aromatiques. Les sites aromatiques peuvent représenter jusqu'à 30% du carbone organique et sont reconnus comme étant la cause de la forte réactivité des substances humiques (*Norwood et Christman, 1987*).

Les modèles représentés sur les figures 1 et 2 sont les plus mentionnés en bibliographie. Elles schématisent la partie aromatique des substances humiques.

Figure 1 : Modèle de structure d'acides humiques d'après
Christman et Ghassemi (1966)

Figure 2 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après
Schnitzer et Khan (1972)

I.3.3. 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, de 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 (*L'Hopitault et Pommery, 1982*) ou les métaux lourds (*McKnight et al, 1983 ; L'Hopitault et al., 1981*) et d'en assurer ainsi leur transport. D'autre part, elles constituent les principaux précurseurs de composés organohalogénés indésirables lors de la chloration des eaux : trihalométanes, chloropicrine, acides dichloroacétique (*Bellar et Lichtenberg, 1974 ; Kopfler et al, 1984 ; Galapate et al., 1999*)

I.4. Les micropolluants organiques

La micropollution organique représente une part relativement faible dans la charge organique totale des eaux de surface. Elle caractérise par ailleurs, un grand nombre de composés organiques appartenant à des familles chimiques très variées.

Notons également que la micropollution d'une rivière située en zone agricole n'est pas celle d'une rivière à l'aval d'industrie de type raffinerie ou faisant appel à des procédés pyrolytiques desquels pourraient dériver des hydrocarbures de type aromatique ou des phénols (*Thébault, 1978*). Ces micropolluants issus de l'activité humaine ont un caractère toxique bien qu'ils y soient souvent présents à des concentrations réduites.

Les produits antiparasitaires à usage agricole (fongicides, insecticides, herbicides) ont été identifiés et mesurés à des teneurs variant entre 1 et 20 μ g/l dans les eaux de la Nouvelle Orléans (*Brun et Mac.Donald, 1980*), entre 10 et 20 μ g/l dans les eaux de lacs et de rivières de l'Europe centrale et orientale (*Kruithof et al., 1994*).

Les composés introduits dans l'environnement par les effluents industriels comme les amines aromatiques (aniline et chloroanilines) et les dérivés phénolés sont présents dans les eaux françaises à des teneurs se situant entre 10 et 100ng/l (*Malleval et al., 1982 ; le Cloirec et al., 1983*).

D'autres composés organiques aliphatiques ou aromatiques (phénols, acides benzoïque, salicylique, acides aminés, cétones, acides oxalique,...) de faible poids moléculaire, peuvent se retrouver à l'état libre ou imbriqués dans des structures de polymères organiques. Parmi ces composés, certains présentent des structures similaires aux composants structuraux des substances humiques.

La présence de ces petites molécules dans les eaux de surface serait le résultat de la décomposition des tannins lignines et également des substances humiques (*Morris,1975*). Ainsi, des teneurs significatives en acides aliphatiques et aromatiques carboxyliques ont été détectées dans les eaux de la rivière Mississippi (*Hullet et Eisenreich,1979 ; Hullet,1979*).

Les substituants d'acides aromatiques carboxyliques et les composés phénoliques doivent être considérés comme des précurseurs potentiels d'autres composés de faibles masses molaires de type haloforme (*Morris,1975*).

Ces haloformes apparaissent le plus souvent au cours du traitement sous l'effet de l'action du chlore sur certaines fonctions des matières organiques (*Rook,1974 ; Norwood et Thomson,1985*). Ces composés sont suspectés d'être mutagènes et/ou cancérigènes. Les plus douteux sont les trihalométhanes : Chloroforme, Dichlorobromométane, Chlorodibrométane , Bromoforme.

I.5. Conclusion

La nature de la matière organique dans les eaux de surface est très diversifiée. On peut y rencontrer des composés simples à l'état de traces et des composés plus complexes à masses moléculaires élevées. Mais la majorité de cette charge organique est constituée par les substances humiques qui sont des composés naturels incluant dans leurs structures des parties aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). Ces composés sont responsables de la coloration intense des eaux, de la formation après oxydation des composés organohalogénés et de la complexation de plusieurs substances toxiques.

Des petites molécules organiques (phénol, acide benzoïque, acide salicylique,) de faibles poids moléculaires peuvent se retrouver dans les eaux à différentes concentrations. Ces composés seraient initialement imbriqués dans les structures de base de certains polymères de haut poids moléculaire.

L'activité humaine est une autre source dangereuse de pollution organique du fait qu'elle est à l'origine de composés toxiques, même s'ils y sont à l'état de traces.

La coagulation-floculation et ses effets sur la matière organique

II.1. Introduction

L'élimination des matières en suspension communiquant à l'eau une turbidité indésirable est le principal objectif de la coagulation-floculation. Cette opération consiste en la déstabilisation des particules colloïdales pour favoriser leur agglomération et permettre par la suite une clarification efficace de l'eau.

En plus de l'élimination de la pollution particulaire, cette étape de traitement permet la réduction de la concentration de la matière organique dissoute. L'efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, de l'origine et de la nature de la matière organique.

II.2. Généralités sur la coagulation - floculation

II.2.1. Rappels des phénomènes et des schémas classiques

Les particules colloïdales, à dimension inférieure au μm , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute. Comme il leur est difficile, sous l'action du mouvement brownien qui les anime, de s'agglomérer pour former des floes et ensuite précipiter (*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.

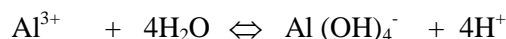
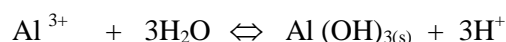
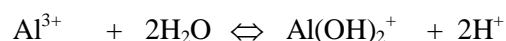
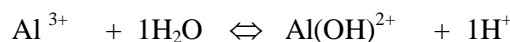
Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation orthocinétique) (*Dégrémont*, 1989).

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.

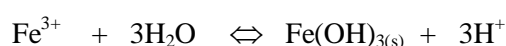
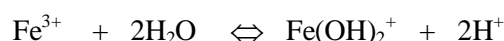
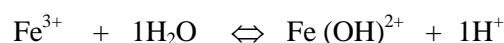
II.2.2. Réactions d'hydrolyse du coagulant

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 (*Stumm et Lee*, 1960 ; *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 introduit s'effectue généralement au moyen de ces complexes hautement chargés, dont la masse moléculaire peut être très élevée (*Stumm et Morgan*, 1962). Cependant, la présence de ces espèces dépend étroitement du pH du milieu réactionnel.

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

Les figures 3 et 4 limitent respectivement le domaine d'existence des différentes formes d'aluminium et de fer (représentation symbolique des espèces hydratées réellement rencontrées).

Figure 3 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées de l'aluminium(*Dentel*, 1991)

Figure 4 : Diagramme de solubilité des formes hydrolysées du fer (*O'mélia*, 1972)

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 (pH_{P-i-e}). En conséquence, lorsqu'un polymère est formé dans une zone inférieure au pH_{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 libère des ions H^+ (*Rahni*, 1994).

II.2.3. *Pratique de la coagulation*

L'emploi des coagulants hydrolysés est connu de puis longtemps. En 1843, Simpson expérimenta, en Angleterre, l'aluminium avant la filtration mais la technique ne fut appliquée à l'échelle industrielle qu'en 1885 par la compagnie des eaux de Somerville et Raritan dans le New Jersey. Les sels métalliques hydrolysables, aluminium ou fer, et /ou des polymères organiques sont actuellement les coagulants les plus utilisés. L'action de ces derniers est complexe. Matson en 1928 (*cité par Bazer-Bachi*, 1990) a été le premier à noter que les sels d'aluminium à certains pH pouvaient provoquer une inversion de la charge électrique des suspensions coagulées. Il suggère alors que les produits d'hydrolyse sont les responsables de ce phénomène. De nombreux chercheurs se sont depuis intéressés aux différentes étapes de cette hydrolyse (*Bazer-Bachi*, 1990).

Actuellement, les traiteurs d'eau s'orientent de plus en plus vers l'optimisation de ce procédé qui est fonction des conditions qui peuvent être rattachées à la phase liquide (pH, force ionique, nature des ions, température...) ou à la phase solide (nature, taille, charge de surface) et peut être accomplie en jouant sur la nature physico-chimique du coagulant (*Bottero et Lartiges*, 1992).

Les coagulants minéraux les plus employés à travers le monde sont le chlorure ferrique $FeCl_3$ mais davantage le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$). Or, ce coagulant peut laisser des résiduels élevés en aluminium, pouvant dépasser les normes exigées qui préconisent une teneur maximale de $200\mu g/l$ et pour des raisons sanitaires un niveau guide de $50\mu g/l$ (*Nilson*, 1992). Un excès d'aluminium dans l'eau de boisson serait associé à un risque accru de démence, et en particulier la maladie d'Alzheimer (*Kvech et Edwards*, 2002).

De nombreux produits coagulants pouvant limiter la dissolution de l'aluminium dans l'eau sont apparus ces dernières décennies. Ce sont les sels préhydrolysés d'aluminium (chlorure ou

chloro sulfates) et de fer. D'autre part, les polymères organiques présentent l'intérêt d'être insensibles aux variations de pH de l'eau (*Dentel*, 1991). Chacun de ces produits a fait l'objet de nombreuses études tant à l'échelle du laboratoire, pilote ou en grandeur réelle.

Les tests sur le polychlorure d'aluminium (WAC) qui est un coagulant disponible sur le marché, montrent que ce dernier, conduit à un meilleur abattement de la matière organique sans nécessité d'adjuvant de floculation. Il a été appliqué en 1975 à Mery-sur-Oise et en 1976 à Neuilly-sur-Marne et Choisy-le-Roi en France (*Phillipot*, 1992).

Des études comparatives entre le polychlorure d'aluminium (WAC) et le polychlorure d'aluminium à haute basicité (WAC HB) ont été menées dans diverses stations de traitement des eaux allemandes et françaises (*Pouillot*, 1992). Les tableaux 5 et 6 résumant les résultats de ces études, montrent que le polychlorure d'aluminium à haute basicité (WAC HB) mène toujours à un meilleur rendement avec une concentration minimale de l'aluminium résiduel dans l'eau traitée.

Tableau 5

Caractéristiques des eaux de la rivière Marne et rivière Seine traitées par le WAC et le WAC HB (Pouillot, 1992)

Eaux testées Caractéristiques	Rivière de la Seine (Dose de Traitement=4mg/l)			Rivière Marne (Dose de traitement =3 mg/l)		
	Brute	WAC	WAC HB	Brute	WAC	WAC HB
- Turbidité (NTU)	4.2	1.47	1.46	6.0	1.4	1.5
-Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	6.96	2.59	2.54	6.68	2.6	2.49
- pH	7.97	7.76	7.85	8.02	7.77	7.86
-Aluminium résiduel (µg/l)	–	140	90	–	220	150

Tableau 6

*Caractéristiques des eaux allemands traitées par WAC et WAC HB
(Pouillot, 1992)*

Coagulant utilisé Caractéristiques	Eau brute		WAC (0.68mg/l)		WAC HB (0.68mg/l)	
	Mars	Mai	Mars	Mai	Mars	Mai
- Turbidité (NTU)	0,36	0,37	0,1	0,07	0,1	0,06
-Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	2,40	3,00	1,6	2,20	1,6	1,8
-Aluminium résiduel (μg/l)			84	104	51	52.0

En Algérie, la coagulation -floculation est rarement optimisée dans les stations car le dosage des réactifs ne correspond pas toujours aux doses optimales que l'on pourrait déterminer lors des essais de jar-test en laboratoire. Les doses appliquées en station sont souvent majorées et aboutissent à une amélioration médiocre de la qualité globale de l'eau (*Achour, 1997*). Le tableau 7 présente les données concernant la clarification de l'eau de Souk-El-Djemaa

Tableau 7

*Evolution de la qualité de l'eau de la station de Souk- El- Djemaa
au cours de la clarification (Achour, 1997)*

	Les eaux analysées	Février	Mars	Avril	Juillet
pH	Eau brute	7,9	7,5	7,8	8,0
	Eau décantée	7,6	7,6	8,1	7,8
Turbidité (NTU)	Eau brute	16	8,0	5,2	4,7
	Eau décantée	7,0	8,6	10,8	3,4
Ox.KmnO ₄ (mgO ₂ /l)	Eau brute	7,8	4,0	2.4	1.9
	Eau décantée	2,0	2,0	1.6	0.9

II.3. Effets de la coagulation - floculation sur les matières organiques

Les travaux disponibles sont réalisés, soit à partir des eaux brutes, soit à partir des eaux reconstituées avec les substances humiques ou d'autres composés organiques simples. Le pH et la dose en coagulant sont les paramètres qui ont été envisagés pour optimiser les rendements.

II.3.1. Etudes concernant les eaux de surface

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 8).

Tableau 8

Valeurs du pH optimal dans le cas de la coagulation-floculation des eaux de surface

Caractéristiques	Paramètre	pH optimal	Coagulant	Référence
Eaux étudiées				
Rivière Mississippi (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 (Quebec)	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>
Eaux de lacs (Norvège)	COT	5,5	Sels d'aluminium	<i>Vik et al., 1985</i>

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 les pH optima pour la réduction du COT, s'étend de 4 à 5 pour le fer et de 5 à 6 pour l'aluminium.

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 Lowland (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 ; *Chadik et Amy*, 1983 ; *Paillard et al.*, 1988 ; *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 mgAl/mg COT_i et 2mgFe/mg COT_i (*Paillard et al.*, 1988 ; *Aguilar*, 1989 ; *Lefebvre*, 1990).

II.3.2. 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 malgré 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 9). 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 (1975 ; 1977) ont pu mettre en évidence que les substances humiques de type « Aldrich » coagulées avec un polyélectrolyte cationique réagissent chimiquement avec le floculant 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 9

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	2.86mgAl/mg SH	<i>Edzwald et al.</i> , 1977
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4mgAl/mg SH	<i>Kim et al.</i> , 1989
SH commerciales	Sulfate d'aluminium	–	0.67mgAl/mg SH	<i>Angbo et al.</i> , 1989
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1mgFer/mg AF	<i>Lefebvre</i> , 1990
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5et1mgAl/mg SH	<i>Van benchoten et Edzwald.</i> , 1990
SH commerciales	Sulfate d'aluminium	–	2mg de $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O /mg SH	<i>Guesbaya</i> , 1998

II.3.3. *Elimination de micropolluants organiques*

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.

Carollo (1945) a étudié l'élimination du DDT au niveau du traitement de clarification et a obtenu un bon rendement d'élimination allant de 80 à 95% pour des concentrations respectives en DDT de 0.1mg/l et 10 mg/l. Alors que *Nicholson* (1962) a suivi les traces de pesticides retrouvés dans une zone agricole soumise à des épandages (toxaphène, DDT. , lindane) et il a constaté que la concentration ne diminuait pas de façon notable à la sortie d'une usine de traitement d'eau.

Au cours de ces différentes études, les pesticides sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis à vis de l'aldrine, la dialdrine, le lindane (*Semmens*, 1979), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (*Whitehouse*, 1967).

Thébault (1978) a testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, WAC et PCBA) de composés de type phtalate. Ses résultats ont abouti à des rendements qui ne dépassaient pas les 30%. Alors qu'en coagulant par le sulfate d'aluminium le même type de composés (dibutylphtale et di-2-éthylhexyl-phtalates) *Morita* (1974) observe une élimination qui peut être parfois importante (30% à 80%) sur des eaux qu'il avait artificiellement polluées.

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

Lefebvre et Légube (1993) ont étudié le comportement des composés organiques simples vis à vis de la coagulation à partir de 17 composés aromatiques(acides et/ou phénols) et 6 diacides aliphatiques. Ces molécules modèles ont été choisies en vue de découvrir le rôle des fonctions acides (COOH, OH-phénolique) des substances humiques sur leur élimination par coagulation-floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à pH= 5,5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande.

Julien et al.,(1994) ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphtol, acide salicylique,...) par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs préformés. Les résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation-floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminés par les deux techniques.

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

L'évolution des composés organohalogénés et des trihalométhanes au cours de la clarification des eaux de surface de Keddara et de Souk-EL-Djemaa a été suivie par *Achour et Moussaoui* (1993) et leurs observations montrent que l'étape de clarification semble n'avoir que peu d'effet sur les teneurs en ces composés.

Pour assurer une élimination aussi complète que possible des trihalométhanes, il importe que le point d'introduction du chlore soit situé en aval des bassins de coagulation/décantation, de façon à éliminer le maximum de composés précurseurs avant la chloration. Dans certaines stations de traitement, on a pu noter une réduction de 75 % de la production de trihalométhanes après avoir déplacé le point d'introduction du chlore en aval des bacs de coagulation/décantation. (*OMS*, 1994).

II.4. Hypothèses sur les mécanismes d'élimination des composés 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-flocculation) 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 d'interaction entre les matières organiques et les oxo-hydroxydes de fer ferrique et de l'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 (*Greenland*, 1971) Alors que les réactions

développées par une adsorption spécifique sont traduites par un échange de ligands (Angbo,1989 ; Rakotonaviro et al., 1989) ou complexation avec les groupements hydroxyles à la surface de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Le second type de réactions se déroule pendant les phases d'hydrolyse, de dimérisation ou polymérisation de la formation de $\text{Me}(\text{OH})_{3(s)}$. Il envisage la formation d'un sel insoluble entre les monomères, les dimères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique (Hong-xiao et Stumm,1987a,b) 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 McBride, 1989).

II.5. Influence de sels minéraux des eaux sur la coagulation- floculation de la matière organique

Selon la concentration en métal et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-flocculation) vers les pH basiques soit par adsorption-déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés (DE Hek et al., 1978 ; Letterman et al., 1979,1983) En effet, Miller en 1925 (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. Depuis, plusieurs chercheurs ont travaillé sur ce sujet. 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 présents.

On peut également noter que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques (Edward et Amirtharajah,1985). 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 organique éliminée et donc sur les mécanismes de réactions (Jeckel, 1986 ; Mazet et Wais mossa, 1991), ainsi :

⇒ L'effet promoteur du Ca^{2+} et du Mg^{2+} peut s'expliquer par le phénomène de pontage qui se produit lorsque ces ions fonctionnent comme des porteurs de charges positives et forment

un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives. L'amélioration du rendement lors d'une augmentation du Ca^{2+} s'explique autrement par l'adsorption préalable de cet ion sur les floccs d'hydroxyde avant qu'il ait adsorption de la matière organique d'où la création de nouveaux sites.

⇒ La présence de l'ion bicarbonate augmente le pH vers des valeurs basiques ce qui favorise la formation des espèces anioniques du métal. Ce qui traduit l'effet inhibiteur de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de la coagulation vis à vis de l'élimination de la matière organique

⇒ L'adsorption d'autres anions tels que les phosphates et les sulfates sur les hydroxydes métalliques abaisse la charge de surface ou à la limite change son signe d'où l'effet inhibiteur de ces ions.

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.

Achour et al (2002) 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 flocc d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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.

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

L'étude de *Mohammedi* (1999) a mis en évidence la possibilité d'élimination des substances humiques en eau distillée et en eaux minéralisées par des essais de coagulation au sulfate d'aluminium. Pour toutes les concentrations testées, les résultats prouvent que le pourcentage d'abattement est important que ce soit en eau distillée ou en eaux minéralisées bien que le pH optimal des eaux minéralisées (7.65 à 8.3) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des substances humiques (4 à 5). En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

II.6. Conclusion

L'introduction de sels métalliques dans la coagulation- floculation s'accompagne de réactions d'hydrolyse qui aboutissent à des espèces métalliques solubles ou à une forme solide insoluble. Comme pour les ions minéraux, les composés organiques peuvent réagir avec les métaux hydrolysés. Les mécanismes intervenant dans ce processus seront très diversifiés, voire même complexes.

L'évolution de la matière organique lors de la coagulation-floculation par les sels hydrolysables a été testée au cours de nombreux travaux. L'ensemble des résultats montre qu'un meilleur abattement est obtenu pour un pH acide. Les substances humiques sont mieux éliminées à des valeurs situées entre 4 et 5 avec le fer, et entre 5 et 6 avec l'aluminium. Une relation stœchiométrique est généralement établie entre la concentration initiale de ces substances et la dose optimale de coagulant. La distribution des masses moléculaires est l'une des raisons pour lesquelles les rendements d'élimination sont variables, Les fractions de hautes masses moléculaires sont les mieux éliminées. Le nombre et la position des fonctions acides (carboxyliques et OH-phénoliques) semblent jouer également un rôle important sur le rendement d'élimination. La minéralisation des eaux marque son effet promoteur par addition des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et inhibiteur par les bicarbonates, sulfates et phosphates.

Conclusion à la première partie

A travers ces deux chapitres, nous avons tenté de récapituler les données bibliographiques relatives aux principales classes de composés organiques présents dans les eaux de surface et les possibilités de leur élimination par le procédé de coagulation- floculation.

Les substances humiques sont des mélanges complexes de matières organiques naturelles. Elles constituent la principale partie de la charge organique des eaux de surface. Ces macromolécules dégradent la qualité des eaux et peuvent produire au moment de la chloration des composés organohalogénés toxiques. Les composés organiques simples présents dans les eaux de surface ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs par le fait qu'ils sont susceptibles de constituer des monomères dans la structure de base des substances humiques.

Ces différents composés organiques, sous forme de colloïdes ou à l'état dissous peuvent être réduits de façon notable par optimisation de la coagulation- floculation des eaux naturelles.

L'ensemble des travaux confirme qu'un meilleur abattement de la matière organique est atteint pour un pH acide, plus acide pour les sels de fer que pour les sels d'aluminium. La coagulation sur solutions synthétiques de substances humiques(acide fulvique, acide humique) a révélé que les fractions de haute masse moléculaire sont les plus impliquées par ce processus. Le rôle important des fonctions acides (COOH, OH) a été mis en évidence à partir de la coagulation de composés organiques simples. Les éléments minéraux en présence peuvent contribuer également au processus de coagulation par le biais d'éléments promoteurs ou inhibiteurs.