

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie Civil et Hydraulique
Ref :



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Hydraulique urbaine et aménagement

**Effet des interactions chlore /coagulant aluminique sur la
réactivité d'acides organiques aromatiques**

Présentée par : **Hinda KHELILI**

Soutenue publiquement le : 2016

Devant le jury composé de :

Pr. BARKAT DJAMEL	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. ACHOUR SAMIA	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. BOUDOUKHA ABDERRAHMANE	Professeur	Examineur	Université de Batna
Pr. CHAFFAI HICHAM	Professeur	Examineur	Université d'Annaba

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'Université Mohamed Khider de Biskra.

Mes sincères remerciements s'adressent à ma directrice de thèse, Madame ACHOUR Samia, Professeur à l'université de Biskra et responsable de l'équipe qualité et traitement des eaux au laboratoire LARHYSS. Qu'elle reçoive toute ma gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour ses encouragements et pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur BARKAT Djamel, Professeur à l'université de Biskra, m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse, qu'il trouve ici, avec mes remerciements, l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse ma gratitude à Monsieur BOUDOUKHA Abderrahmane, Professeur à l'université de Batna d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur CHAFFAI Hicham, Professeur à l'université d'Annaba d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Que Monsieur ACHOUR Bachir, Professeur à l'université de Biskra et Directeur du laboratoire LARHYSS, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour son aide permanente.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe Qualité et Traitement des eaux du laboratoire LARHYSS, en particulier Mesdames GUERGAZI Saadia et YUCEF Leïla, professeurs à l'université de Biskra

Résumé

L'objectif de ce travail est d'observer le comportement de cinq acides organiques aromatiques, (l'acide salicylique, l'acide pyromellitique, l'acide gallique, l'acide phtalique et phloroglucinol) dissous dans des solutions d'eau distillée puis dans des eaux naturellement minéralisées (eaux de forages de Biskra et eau du barrage Babar de Khenchela), au cours des procédés de traitement de chloration par l'hypochlorite de sodium et de coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Des essais combinant les deux procédés sont également considérés. L'étude bibliographique fait une mise au point sur la réactivité de la matière organique en présence du chlore et aussi sur le rôle de sulfate d'aluminium pour la potabilisation des eaux. Les essais expérimentaux de chloration ont mis en évidence des potentiels de consommation appréciables mais variables selon la structure du composé organique et selon leur milieu de dilution. Dans les eaux minéralisées testées, la variation du taux de chlore a permis d'obtenir des courbes de break-point. L'évolution de la consommation de chlore en fonction du temps et l'évolution de l'absorbance en U.V a permis de distinguer deux étapes, une étape rapide et une étape lente. Les cinétiques observées sont conditionnées par la composition minérale et organique des eaux testées. L'effet de la coagulation-floculation sur ces mêmes acides organiques a été examiné – par le biais d'essais de Jar-test dans le but d'évaluer les rendements d'élimination des composés organiques choisis en variant différents paramètres réactionnels tels que le dosage du coagulant, le pH, la concentration initiale et la minéralisation du milieu aqueux. Les mécanismes prédominants seraient liés à des phénomènes de complexation, d'échange de ligands ou d'adsorption physique. La combinaison coagulation-floculation/Postchloration aboutit à une consommation en chlore importante, indiquant que le sulfate d'aluminium pourrait préalablement complexer les acides organiques en composés suffisamment réactifs en présence du chlore.

Mots Clés: Acides organiques, aromaticité, Chlore, Sulfate d'aluminium, minéralisation, mécanismes.

Abstract

The objective of this work is to observe the behavior of five aromatic organic acids (salicylic, pyromellitic, gallic, phthalic and phloroglucinol) dissolved in distilled and natural mineralized water (Biskra water borehole and water dam Babar in Khenchela), during chlorination by sodium hypochlorite, and coagulation-flocculation by aluminum sulphate. Trials combining two methods are also considered. The literature review is focusing on the reactivity of organic matter towards chlorine and also on the role of aluminum sulphate for the production of drinkable water. Experimental chlorination tests showed significant but variable consumption potentials of chlorine according to the structure of the organic compound and their dilution medium. In mineralized water, the variation of chlorine dosage resulted in break point curves. The evolution of chlorine consumption in function of time and changes in the UV absorbance showed two steps, a fast and another slow step. Kinetic reactions seem conditioned by inorganic and organic content of the tested waters. The effect of coagulation-flocculation on these organic acids was examined through Jar test experiments in order to evaluate Efficiency of the removal of selected organic compounds. Various reaction parameters were varied such as the dosage of the coagulant, the pH, the initial concentration and the mineralization of the aqueous medium. Predominant mechanisms would be related to phenomena complexation, ligand exchange or physical adsorption. Combination of coagulation-flocculation/ postchlorination resulted in large chlorine consumption, indicating that the aluminum sulfate might previously complexing the organic acids to form sufficiently reactive compounds towards chlorine.

Keywords: Organic acid, aromaticity, chlorine, aluminium sulphate, mineralization, mechanism.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو مراقبة سلوك خمسة أحماض عضوية عطرية (حمض ساليسيليك، حمض بيروميلايتيك، حمض غالليك، حمض فتاليك، وفلوروغلسينول) المذابة في الماء المقطر ثم في مياه معدنية طبيعية (مياه المناقب ببسكرة و مياه سد بآبار خنشلة) خلال عمليات المعالجة بالكلور بواسطة هيبوكلوريت الصوديوم، وتجلط - تلبد بواسطة كبريتات الألومنيوم. كما اخذ أيضا بعين الاعتبار تجارب تجمع بين الطريقتين. الدراسة المكننية الببليوغرافية ركزت على تفاعل المواد العضوية بوجود الكلور، كما ركزت أيضا على دور كبريتات الألومنيوم في تنقية المياه الصالحة للشرب. أظهرت الاختبارات التجريبية بالكلور إمكانية استهلاك معتبرة ولكن متغيرة وفقا لهيكل المركب العضوي وفقا لمحلول التمييه. في المياه المعدنية المجربة، سمح التغير في نسبة الكلور بالحصول على بريك-بوانت. ان تطور استهلاك الكلور عبر الزمن وتطور امتصاصه للأشعة فوق البنفسجية، سمح بتحديد مرحلتين: مرحلة سريعة ومرحلة بطيئة. الحر كيات الملاحظة متعلقة بالتركيبية العضوية و المعدنية للمياه المجربة. إن مفعول التجلط -التلبد على نفس هذه الأحماض العضوية بواسطة تجارب جار- تا ست بهدف تقييم مردود إزالة المركبات العضوية المختارة مع تغير مختلف العناصر التفاعلية مثل المجلط، الوسط التفاعلي، التركيز المبدئي، والنسبة المعدنية للأوساط المائية. والآليات الغالبة ترتبط على الظواهر المعقدة، وتبادل المداري التوضعي أو الامتزاز الفيزيائي. التفاعل المزوج الجمع بين تجلط- التلبد / بوست الكلور، أكدت في استهلاك كبير للكلور، مشيرا إلى أن كبريتات الألومنيوم قد سبق بتعقيدات للأحماض العضوية بما فيه الكفاية للمركبات المتفاعلة في وجود الكلور.

كلمات البحث: الأحماض العضوية، الأروماتية، الكلور، كبريتات الألومنيوم، التمعدن، آليات.

Nomenclature

COT	: Carbone organique total
COD	: Carbone organique dissous
U.V	: Ultra violet
MON	: Matière organique naturelle
COP	: Carbone organique particulaire
SH	: Substances humiques
pH	: Potentiel d'hydrogène
pH_i	: pH au point isoélectrique
pK_a	: pH de la fonction acide
pK_b	: pH de la fonction amine
PCB	: Les polychlorobiphényles
CODB	: Carbone organique dissous biodégradable
MES	: Matières en suspension
THM	: Trihalométhane
TOX	: Composés organochlorés
S.A	: Sulfate d'aluminium
AH	: Acide humique

Liste des figures

Titre de la figure **page**

1^{ère} PARTIE

Effet de la chloration sur la matière organique aquatique

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore

Figure 1 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après Schnitzer et Khan (1972).....	08
Figure 2 : Modèle de structure d'acides humiques d'après Christman et Ghassemi (1966).....	08
Figure 3 : Modèle d'acide humique proposé par Stevenson et Piccolo (1982).....	09
Figure 4 :Formule topologique d'un phtalate	12
Figure 5 : La Structure chimique des acides carboxyliques.....	13
Figure 6 : liaisons hydrogène.....	13
Figure 7 : Courbe de break point $\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$ (Merlet, 1986).....	23
Figure 8 : Courbe de break point $\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$ (Merlet, 1986).....	28

Chapitre II : Procédure expérimentale de la Chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Figure 9 : Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca^{++} , Cl^- , NO_3^-).....	31
---	----

Chapitre III : Etude expérimentale de la chloration en eaux de minéralisation variable

Figure 10 : Evolution de la consommation en chlore de l'acide salicylique en fonction temps dans différentes eaux.....	39
Figure 11 : Evolution de la consommation en chlore de l'acide gallique en fonction du temps dans différentes eaux.....	39

Figure 12: Evolution de la consommation en chlore de l'acide pyromellitique en fonction du temps dans différentes eaux.....	40
Figure 13: Evolution de la consommation en chlore de l'acide phtalique en fonction du temps dans eau distillée.....	40
Figure 14: Evolution de la consommation en chlore phloroglucinol en fonction du temps dans eau distillée.....	40
Figure 15 : Evolution de l'absorbance UV de l'acide salicylique en fonction du temps dans différentes eaux.....	42
Figure 16: Evolution de l'absorbance UV de l'acide gallique en fonction du temps dans différentes eaux.....	42
Figure 17 : Evolution de l'absorbance UV de l'acide pyromellitique en fonction du temps dans différentes eaux.....	42
Figure 18 : Evolution de l'absorbance UV de l'acide phtalique en fonction du temps dans eau distillée.....	43
Figure 19 : Evolution de l'absorbance UV de phloroglucinol en fonction du temps dans eau distillée.....	43
Figure 20 : Evolution du chlore consommé en fonction du chlore introduit par différents acides organiques en eau distillée (5mg/l) ; t = 1 h.....	45
Figure 21 : Evolution du chlore consommé en fonction du chlore introduit par différents acides organiques en eau distillée (5mg/l) ; t = 24 h.....	46
Figure 22 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du chlore introduit des différents acides organiques (5mg/l) ; t = 1h ; 24 h.....	47
Figure 23 : Effet du taux de chloration de l'acide salicylique sur l'évolution du chlore résiduel en eau de moyenne minéralisation.....	48
Figure 24 : Effet du taux de chloration de l'acide salicylique sur l'évolution du chlore résiduel en eau forte minéralisation.....	48
Figure 25 : Effet du taux de chloration de l'acide salicylique sur l'évolution du chlore résiduel en eau de barrage Babar.....	49
Figure 26 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du taux de chloration en eau de moyenne minéralisation (eau forage drouh).....	49
Figure 27 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du taux de chloration en eau forte minéralisation (eau forage Biskra).....	50
Figure 28 : Evolution de l'absorbance UV en fonction du taux de chloration en eau de barrage Babar.....	50

2^{ème} PARTIE

Effet de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les effets de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique

Figure 29 : Double couche d'un colloïde (Desjardins, 1997)..... 53

Chapitre II : Procédure expérimentale de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Figure 30: Etalonnage des composés organiques en eau distillée..... 68

Figure 31 : Etalonnage des composés organiques en eau minéralisées..... 69

Figure 32 : corrélation entre teneurs en SH ajoutées et l'absorbance en UV à 254 nm..... 69

Figure 33: L'effet du temps de l'agitation lente sur la coagulation- floculation de SH (khelili et Ahour,2010)..... 70

Figure 34 : Influence des conditions de décantation et de filtration sur l'élimination des substances humiques (5 mg/l) (khelili et Ahour,2010)..... 71

Figure 35 : Variation de la dose de coagulant avec la variation du temps de décantations 72

Figure 36 : la variation de la vitesse lente..... 72

Figure 37 : la variation de temps d'agitation lente Les conditions d'agitation des essais pour l'eau de barrage et récapitulés dans le tableau suivant..... 73

Chapitre III : Coagulation-floculation d'acides organiques aromatiques en eaux de minéralisation variable

Figure 38: Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides salicylique en fonction de la dose de coagulant (pH= 7)..... 79

Figure 39 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides pyroméllitique en fonction de la dose de coagulant (pH= 7)..... 80

Figure 40 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides Gallique en fonction de la dose de coagulant (pH= 7)..... 81

Figure 41 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acides phtalique en fonction de la dose de coagulant (pH= 7).....	82
Figure42 : Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en Phloroglucinol en fonction de la dose de coagulant (pH= 7).....	83
Figure 43 : Effet du pH sur la coagulation d'acide salicylique 5 mg/l	92
Figure 44 : Effet du pH sur la coagulation d'acide pyromellitique 5 mg/l.....	92
Figure 45 : Effet du pH sur la coagulation d'acide Gallique 5 mg/l.....	93
Figure 46 : Effet du pH sur la coagulation d'acide phtalique 5 mg/l.....	93
Figure 47 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide salicylique en eau distillée (pH=7).Dose optimale de coagulant (mg/l)= 80 Co (mg acide salicylique /l).....	91
Figure 48 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide pyroméllitique ; pH=7 en eau distillée.Dose optimale de coagulant (mg/l)=30 Co (mg acide pyroméllitique/l).....	92
Figure 49 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide gallique ; pH=7 en eau distillée.Dose optimale de coagulant (mg/l)= 20 Co (mg acide gallique /l).....	94
Figure 50 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en acide phtalique ; pH=7 en eau distillée.Dose optimale de coagulant (mg/l)= 70 Co (mg acide phtalique /l).....	95
Figure 51 : Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en phloroglucinol ; pH=7 en eau distillée.Dose optimale de coagulant (mg/l)= 40 Co (mg phloroglucinol /l).....	96
Figure 52 : Evolution des rendements d'élimination acides Salicylique (C ₀ =5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eaux de minéralisation variable.....	97
Figure 53 : Evolution des rendements d'élimination acide salicylique (C ₀ =5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eau de barrage.....	97
Figure 54 : Evolution des rendements d'élimination acides pyroméllitique (C ₀ =5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eau minéralisé variable.....	99
Figure 55 : Evolution des rendements d'élimination acide pyroméllitique (C ₀ =5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eau de barrage.....	100
Figure 56 : Evolution des rendements d'élimination acides gallique (C ₀ =5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eau minéralisé variable.....	101

Figure 57: Evolution des rendements d'élimination acides gallique (C0=5mg/l) en fonction de la dose de coagulant en eau de barrage.....	102
--	-----

Chapitre IV : Effet de la combinaison de la chloration et de la coagulation en eaux de minéralisation variable

Figure 58: Evolution des consommations en chlore par l'acide salicylique après coagulation en eau distillée, dose de coagulant= 400mg/l , pH= 7.....	107
---	-----

Figure 59 : Evolution des consommations en chlore par l'acide pyromellitique après coagulation en eau distillée, dose de coagulant=150 mg/l, pH= 7.....	108
--	-----

Figure 60: Evolution des consommations en chlore par l'acide gallique après coagulation en eau distillée, dose de coagulant=100 mg/l, pH= 7.....	108
---	-----

Figure 61 : Absorbance UV finale/Absorbance UV initiale de l'acide salicylique dans la combinaison coagulation-chloration en eau distillée pour 1h et 24 h (pH = 7).....	109
---	-----

Figure 62 : Absorbance UV finale/Absorbance UV initiale de l'acide pyroméllitique dans la combinaison coagulation-chloration en eau distillée pour 1h et 24 h (pH = 7).....	109
--	-----

Figure 63 : Absorbance UV finale/Absorbance UV initiale de l'acide gallique dans la combinaison coagulation-chloration en eau distillée pour 1h et 24 h (pH = 7).....	109
--	-----

Figure 64 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage ; dose de coagulant=150mg/l, 1 heure $y = 0.930x$, $R^2 = 0.997$ (◇), 24 heures $y = 0.992x$, $R^2 = 1$ (△).....	113
--	-----

Figure 65: Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide salicylique en eau de barrage dose de coagulant=150mg/l.(◇) 1 heure, (□) 24 heures.....	114
--	-----

Figure 66 : Chlore résiduel dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage; dose de coagulant=150mg/l, (◇) 1 heure, (□) 24 heures.....	114
--	-----

Figure 67 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau forage Drouh ; dose de coagulant=200 mg/l, 1 heure $y = 0,893x + 0,200$, $R^2 = 0,998$ (◇), 24 heures $y = 0,919x + 0,011$, $R^2 = 0,999$ (□).....	116
---	-----

Figure 68 : Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide pyroméllitique en eau forage Drouh dose de coagulant=200mg/l.(◇) 1 heure, (□) 24 heures.....	116
--	-----

Figure 69 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau forage Biskra ; dose de coagulant=200 mg/l, 1 heure $y = 0,913x + 0,102$, $R^2 = 0,999$ (◇), 24 heures $y = 0,913x + 0,102$, $R^2 = 0,999$ (□).....	116
--	-----

Figure 70 : Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide pyroméllitique en eau forage Biskra dose de coagulant=200mg/l.(◇) 1 heure, (△) 24 heures.....	117
Figure 71 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage ; dose de coagulant=250mg/l, 1 heure $y = 0.930x, R^2 = 0.997$ (◇), 24 heures $y = 0.992x, R^2 = 1$ (□).....	117
Figure 72: Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide pyroméllitique en eau barrage dose de coagulant=250 mg/l.(△) 1 heure, (◇) 24 heures.....	118
Figure 73: Chlore résiduel dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage; dose de coagulant=250 mg/l, (◇) 1 heure, (□) 24 heure.....	118
Figure 74 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de forage drouh ; dose de coagulant=150mg/l, 1 heure $y = 0,916x + 0,168, R^2 = 0,999$ (◇), 24 heures $y = 0,916x + 0,168, R^2 = 0,999$ (□).....	119
Figure 75 : Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide gallique en eau forage drouh dose de coagulant=150 mg/l.(△) 1 heure, (□) 24 heures.....	120
Figure 76 : Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de forage drouh ; dose de coagulant=200mg/l, 1 heure $y = 0,907x + 0,146, R^2 = 0,999$ (◇), 24 heures $y = 0,927x + 0,029, R^2 = 0,999$ (□).....	120
Figure 77 : Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide gallique en eau forage biskra dose de coagulant=200 mg/l.(△) 1 heure, (□) 24 heures.....	121
Figure 78: Evolution de la consommation en chlore dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage ; dose de coagulant=250mg/l, 1 heure $y = 0,896x + 0,159, R^2 = 0,999$ (◇), 24 heures $y = 0,896x + 0,159, R^2 = 0,999$ (□).....	121
Figure 79 : Evolution de l'absorbance UV finale/Absorbance UV initiale dans la combinaison coagulation-chloration de l'acide gallique en barrage dose de coagulant=250 mg/l.(△) 1 heure, (□) 24 heures.....	122
Figure 80: Chlore résiduel dans la combinaison en fonction du taux de chloration en eau de barrage; dose de coagulant=250 mg/l, (◇) 1 heure, (□) 24 heures.....	122

Liste des tableaux

Titre du tableau	page
1^{ère} PARTIE	
Effet de la chloration sur la matière organique aquatique	
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore	
Tableau 1 : Grandes classes de composés organiques rencontrés dans les eaux de surface (Thurman, 1985).....	06
Tableau 2 : Composition élémentaire moyenne des substances humiques.....	07
Tableau 3 : Caractéristiques et réactivité des eaux brutes algériennes vis-à-vis du chlore (Achour et Moussaoui, 1993). Dose de chlore = 20 mg/l ; temps = 72 heures ; 1/avril ; 2/juin ; 3 / novembre.....	20
Tableau 4 : Analyses du chlore résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger (Benoufella, 1989).....	20
Chapitre II : Procédure expérimentale de la Chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable	
Tableau 5 : Principales caractéristiques des acides organiques testés (Atkins et Jones, 2007)...	28
Tableau 6 : Principaux paramètres de qualité des eaux de dilution testées.....	29
Tableau 7 : Caractéristiques et condition d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{++} , Cl^- , NO_3^-	30
Chapitre III: Etude expérimentale de la chloration en eaux de minéralisation variable	
Tableau 8 : Demandes en chlore des acides organiques testés dans différentes eaux $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h	35
Tableau 9 : Valeurs des rapports molaires r_{Cl} pour les différents acides organiques testés.....	36

Tableau 10 : Demandes en chlore de composés organiques dans différents milieux de dilution [Phénol] = $1,06 \cdot 10^{-4}$ mole/l ; [Résorcinol] = $9,09 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; [Aniline] = $1,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l Achour et Guergazi (2002).....	37
Tableau 11 : Ecarts (E%) entre les potentiels de consommation en chlore dans différents milieux de dilution.....	38
Tableau 12 : Récapitulatif de quelques valeurs du pourcentage du chlore consommé en fonction du temps pour les acides organiques dans différentes eaux.....	41
Tableau 13 : Influence du taux de chloration sur les consommations en chlore dans les eaux souterraines minéralisées.....	47

2^{ème} PARTIE

Effet de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les effets de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique

Tableau 14 : Principaux coagulants et leurs caractéristiques (Degremont, 2005).....	56
Tableau 15 : Données bibliographiques sur la Stœchiométrie lors de l'élimination des substances humiques (SH) par coagulation- floculation.....	60

Chapitre II : Procédure expérimentale de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Tableau 16 : Longueurs d'onde pour chaque composé organique.....	67
Tableau 17 : Conditions expérimentales des essais de coagulation pour l'eau de surface.....	73
Tableau 18 : Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution.....	74
Tableau 19 : Conditions expérimentales dans la combinaison des essais de coagulation-floculation et chloration en eau de minéralisation variable.....	76

Chapitre III : Coagulation-floculation d'acides organiques aromatiques en eaux de minéralisation variable

Tableau 20 : Résultats optima des essais de floculation en eau distillée.....	84
Tableau 21 : Influence du pH sur l'élimination des composés organiques en eau distillée.....	90
Tableau 22 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide salicylique à pH = 7 en eau distillée.....	91
Tableau 23 : Rendements et doses optimales en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyroméllitique à pH = 7 en eau distillée.....	92
Tableau 24 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide gallique à pH = 7 en eau distillée.....	93
Tableau 25 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide phtalique à pH = 7 en eau distillée.....	94
Tableau 26 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de phloroglucinol à pH = 7 en eau distillée.....	95
Tableau 27 : Rendements (R%) et dose optimale de coagulant pour l'acide salicylique dans différentes eaux.....	100
Tableau 28 : Rendements (R%) et dose optimale de coagulant pour l'acide pyroméllitique dans différentes eaux.....	100
Tableau 29 : Rendements (R%) et dose optimale de coagulant pour l'acide gallique dans différentes eaux.....	102

Chapitre IV : Effet de la combinaison de la chloration et de la coagulation en eaux de minéralisation variable

Tableau 30 : Demandes en chlore des acides organiques testés dans l'eau distillée : $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h	106
Tableau 31 : Demandes en chlore après coagulation- floculation des acides organiques testés dans l'eau distillée ; $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h	107
Tableau 32 : Demandes en chlore des acides organiques testés en eaux naturelles $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h	111
Tableau 33 : Demandes en chlore après coagulation-floculation des acides organiques testés en eaux naturelles : $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h	112

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	01
-----------------------------------	-----------

1^{ère} PARTIE : Effet de la chloration sur la matière organique aquatique

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore

I.1.Introduction.....	04
I.2.Subdivision globale de la matière organique aquatique	05
I.3. Les Substances humiques.....	06
I.3.1. Généralités sur les substances humiques.....	06
I.3.2.Caractéristiques chimiques et Structure des substances humiques.....	07
I.4. Les substances non humiques.....	09
I.4.1. Généralités sur les composés organiques non humiques.....	09
I.4.1.1. Les pesticides	10
I.4.1.2. Hydrocarbures polyaromatiques (HAP).....	10
I.4.1.3. Les composés phénoliques.....	11
I.4.1.4. PCB et phtalates.....	12
I.4.1.5. Les acides carboxyliques.....	12
I.5. Impact des procédés de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques aromatiques.....	14
I.5.1. L'oxydation.....	14
I.5.2.Procédés de clarification.....	15
I.5.3. Adsorption.....	16
I.5.4.Procédés membranaires.....	16
I.6. Réactivité du chlore dans l'eau.....	16
I. 6.1. Généralités et propriétés du chlore.....	16
I. 6.1.1. Chlore gazeux	17
I.6.1.2. Hypochlorite de sodium (eau de javel).....	17
I.6.2. Pratique de la chloration et méthodes de dosage du chlore.....	18
I.6.2.1. La pratique de la chloration.....	18
I.6. 2.2. Dosage du chlore.....	21
I.6.3. Action désinfectante du chlore.....	21

I.6.4.Effet du chlore sur les constituants minéraux des eaux.....	22
I.6.4.1.Chloration de l'ammoniaque.....	22
I.6.4.2. Chloration d'autres composés minéraux.....	24
I.6.5. Effet du chlore sur la matière organique aquatique.....	24
I.7.Conclusion.....	26

Chapitre II : Procédure expérimentale de la Chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

II.1.Introduction.....	27
II.2.Solutions et réactifs.....	27
II.2.1.Solution de chlore.....	27
II.2.2.Solutions d'acides organiques.....	27
II.2.3.Milieus de dilution.....	28
II.2.4.Méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques des eaux.....	29
II.2.5.Méthodes d'analyses.....	32
II.2.5.1.Dosage du chlore résiduel.....	32
II.2.5.2.Suivi de l'absorbance UV.....	32
II.2.5.3. Mesure des substances humiques.....	32
II.2.6.Description des essais de chloration.....	32
II.3.Conclusion.....	33

Chapitre III : Etude expérimentale de la chloration en eaux de minéralisation variable

III.1. Introduction.....	34
III.2. Potentiels de consommation en chlore dans différentes eaux.....	34
III.2.1. Résultats des essais de détermination des demandes en chlore.....	34
III.2.2.Discussion des résultats.....	35
III.3. Cinétiques de consommation en chlore.....	39
III.3.1. Résultats des essais.....	39
III.3.2.Discussion des résultats.....	43
III.4. Effet de la dose de chlore sur la réactivité de l'acide organique.....	45
III.4.1.Résultats des essais.....	45
III.4.2. Discussion des résultats.....	50
III.5. Conclusion.....	51

2^{ème} PARTIE : Effet de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les effets de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique

I.1. Introduction.....	53
I.2. Généralités sur la coagulation-floculation.....	53
I.2.1. Les colloïdes.....	53
I.2.2. Coagulation.....	54
I.2.3. Les facteurs influençant la coagulation.....	54
I.2.4. Les coagulants utilisés.....	55
I.2.5. Floculation.....	56
I.2.6. Les flocculants utilisés.....	57
I.2.7. Mise en œuvre de la coagulation-floculation.....	57
I.2.8. Le jar-test.....	58
I.3. Effet de la coagulation-floculation sur la matière organique	58
I.3.1. Effet de la coagulation-floculation sur la charge organique des eaux de Surface.....	58
I.3.1.1. Etudes concernant les eaux de surface.....	59
I.3.2. Effet sur les composés organiques en solutions synthétiques.....	59
I.3.2.1. Etudes sur des substances humiques.....	59
I.3.2.2. Etudes sur des substances non humiques.....	61
I.3.3. Influence de sels minéraux sur l'élimination de la matière organique.....	62
I.4. Influence de l'oxydation sur la coagulation-floculation.....	62
I.5. Conclusion.....	63

Chapitre II : Procédure expérimentale de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

II-1-Introduction	65
II.2. Solutions et réactifs utilisés.....	65
II.2.1. Solutions des composés organiques.....	65
II.2.1.1. Caractéristiques des composés organiques.....	65
II.2.1.2. Milieux de dilution.....	66
II.2.1.3. Solution de coagulant (S.A).....	66
II.2.1.4. Solution de chlore.....	66
II.2.2. Méthodes d'analyse.....	66
II.2.2.1. Dosage des composés organiques testés.....	66

II.2.3 Description des essais de jar-Test.....	70
II.2.3.1. Conditions d'agitation en eau distillée.....	70
II.2.3.2. Conditions des essais pour l'eau de surface.....	71
II.2.3.3 Description des essais de coagulation réalisés.....	73
II.2.3.4. Description des essais de combinaison.....	75
II.3. Conclusion.....	76

Chapitre III : Coagulation-floculation d'acides organiques aromatiques en eaux de minéralisation variable

III.1 .Introduction.....	78
III.2.Essais de floculation des composés organiques.....	78
III.2.1.Détermination des doses optimales Effet de la dose de coagulant et de la concentration initiale des acides organiques en eau distillée.....	78
III.2.1.1.Résultats.....	78
III.2.1.2.Discussion des résultats.....	84
III.2.2.Effet du pH en eau distillée.....	87
III.2.2.1. Résultats.....	87
III.2.2.2.Discussion des résultats	89
III.2.3. Détermination des lois stœchiométriques	90
III.2.4. Détermination des doses optimales de coagulant en eaux minéralisées.....	96
III.2.4.1.Résultat et discussion	96
III.3. Conclusion.....	103

Chapitre IV: Effet de la combinaison de la chloration et de la coagulation en eaux de minéralisation variable

IV.1. Introduction	105
IV.2.Résultats et discussion de la combinaison coagulation -floculation/chloration en eau distillée.....	105
IV.2.1.Demandes en chlore par les acides organiques testés en eau distillée.....	105
IV.2.2.Effet de la coagulation-floculation sur la post-chloration des acides organiques testés en eau distillée.....	106
IV.2.2.1. Demandes en chlore après coagulation-floculation.....	106
IV.3.Résultats et discussion de la combinaison coagulation –floculation/chloration en eaux naturelles.....	110

IV.3.1. Rappel des demandes en chlore des acides organiques en eaux naturelles.....	110
IV.3.2.Effet de la coagulation-floculation sur la post-chloration des acides organiques testés en eaux naturelles	111
IV.3.2.1. Demandes en chlore après coagulation-floculation.....	111
IV.3.2.2. Effet de la variation du taux de chloration.....	113
IV.4.Conclusion.....	123
Conclusion Générale.....	125
.....	
Références bibliographiques	129

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, le développement de l'urbanisation et de l'industrialisation ont fait prendre conscience des risques des pollutions diverses sur l'environnement et la santé humaine. Les eaux destinées à l'alimentation publique sont de plus en plus constituées par des eaux superficielles dont le degré de pollution minérale et organique est souvent considérable. Les composés organiques contenus dans les eaux naturelles sont d'une part responsables d'un certain nombre de problèmes, coloration et odeur, et d'autre part, ils sont quelquefois toxiques pour l'être humain et l'environnement (*Genoutdet ., 2001*). En particulier, la présence de substances humiques dans les eaux de surface implique de nombreux problèmes organoleptiques et la formation de substances potentiellement toxiques. (*Doré, 1989 ; Rahni, 1994 ; Achour et al, 2009*)

Afin de satisfaire aux exigences des normes de potabilité, ces eaux doivent être traitées par différents procédés mécaniques et physico-chimiques.

La coagulation-floculation suivie de traitements clarificateurs tels que la décantation et la filtration est un traitement efficace par l'utilisation de sels d'aluminium ou de fer (coagulants). Dans les stations de potabilisation, le suivi de l'efficacité de cette étape de traitement est réalisé par le suivi de la turbidité du fait que son principal objectif est la déstabilisation des colloïdes présents dans l'eau (coagulation) puis leur agglomération (floculation). Cependant, cette étape permet de réduire non seulement la teneur en matières en suspension mais aussi les composés dissous aussi bien minéraux qu'organiques (*Lefebvre, 1990 ; Bottero et Lartiges, 1992*). Divers travaux ont ainsi été réalisés dans le but de mieux comprendre les mécanismes pouvant intervenir au cours de l'élimination de composés organiques par l'aluminium ou le fer (*Black et al, 1963 ; Lefebvre, 1990 ; Jeckel, 1986 ; Rezeg et Achour, 2005 ; Achour et Guesbaya, 2006 ; Hecini et Achour, 2008 ; Khelili et Achour, 2010*). La majorité des travaux s'orientent vers l'étude des mécanismes d'interactions entre les espèces hydrolysées du coagulant et les structures chimiques des composés organiques.

Par ailleurs, la chloration reste un des procédés les plus utilisés pour assurer la désinfection des eaux de consommation et qui est basée sur le pouvoir oxydant du chlore. L'ajout du chlore dans une eau qui contient de la matière organique augmente cependant la demande en chlore et aboutit à la formation de nombreux sous-produits en majorité organohalogénés et suspectés d'être mutagènes et cancérigènes (*Morris et al, 1992 ; Lecurieux et al, 1998*). Quelques études se sont ainsi intéressées d'étudier l'impact des

traitements combinés de la chloration et de la coagulation-floculation sur la matière humique (*Babcock et Singer, 1979 ; Lefebvre, 1990 ; Afoufou et Achour, 2003*). Afin de mieux cerner les mécanismes d'interactions des réactifs de traitement, les études ont été le plus souvent réalisées sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche de la structure de base des substances humiques (*Rahni, 1994 ; Lefebvre et Legube, 1993 ; Merlet, 1986, Rezeg et Achour, 2005*).

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'examiner le comportement des acides aromatiques, l'acide salicylique, l'acide pyroméllitique, l'acide gallique, l'acide phtalique, et phloroglucinol, au cours des procédés de traitement de chloration par l'hypochlorite de sodium et de coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. Des essais combinant les deux procédés sont également considérés.

Notre étude est scindée en deux grandes parties, la première partie va nous permettre de présenter l'incidence de la chloration sur la matière organique aquatique, et elle sera divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les différentes catégories de la matière organique susceptibles d'être rencontrées dans les eaux de surface et les caractéristiques du procédé de chloration en insistant sur les effets du chlore sur la matière organique.
- Le deuxième chapitre est consacré à la procédure expérimentale suivie au cours de notre étude de la chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable. Les composés organiques choisis pour l'expérimentation seront identifiés ainsi que leurs milieux de dilution. Les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques des eaux testées seront présentées ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour les essais de chloration. Tous les essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.
- Le troisième chapitre a pour but d'exposer une étude expérimentale de la chloration en eaux de minéralisation variable et d'interpréter les résultats obtenus en eau distillée et eaux naturelles dopées en différents acides organiques (acides salicylique, gallique, pyroméllitique, phtalique et phloroglucinol) à un pH très voisin de la neutralité et concernant principalement la comparaison des demandes en chlore. Il y'aura également une présentation et une discussion des résultats des cinétiques de consommation en chlore ainsi que l'effet de la dose de chlore sur la réactivité de chaque acide organique dans des eaux de composition physico-chimique différente.

La seconde partie de la thèse est consacrée à la présentation de l'effet de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable, cette partie comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre décrit différentes notions bibliographiques sur l'effet de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique. Seront présentés les aspects théoriques et pratiques du procédé de coagulation-floculation ainsi que les travaux relatifs à l'élimination de composés organiques aromatiques à fonctions carboxyliques et phénoliques.
- Nous exposerons dans le deuxième chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable (eau distillée, eaux souterraines, et eau de surface) de cette partie.
- Dans le chapitre suivant, nous décrivons la coagulation-floculation d'acides organiques aromatiques en eaux de minéralisation variable par le sulfate d'aluminium. Nous présenterons les résultats obtenus ainsi que la discussion des essais de Jar Test ayant porté sur l'optimisation de la dose de coagulant, le pH des solutions ainsi que l'effet de la concentration initiale du composé organique dans le but de définir la possibilité des lois stœchiométriques en eau distillée des composés organiques testés. L'effet de la minéralisation des eaux naturelles considérées sera appréhendé par la détermination des doses optimales de coagulant.
- Le dernier chapitre examine l'effet de la combinaison de la chloration et de la coagulation en eaux de minéralisation variable. Il s'agit surtout de mettre en évidence les effets combinés du sulfate d'aluminium et du chlore sur l'élimination des composés organiques (acide salicylique, acide gallique, et acide pyroméllitique) en eau distillée et dans des eaux souterraines, puis dans une eau de surface en présence de matrices organiques et minérales plus complexes.

1^{ère} PARTIE

Effet de la chloration sur la matière organique aquatique

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore

Synthèse bibliographique sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore

I.1. Introduction

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

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

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

L'une des possibilités d'inventaire de la matière organique est de classer ces composés en fonction de leur origine. Sur ce principe, la charge organique peut être fractionnée en deux grandes catégories : la matière organique d'origine naturelle qui constitue la majeure partie de la charge et celle issue de l'activité humaine (*Rezeg, 2004*). Il est aussi possible de les classer selon leur structure chimique et dans ce cas, nous pourrions distinguer les substances humiques des substances non humiques.

L'oxydation chimique joue un rôle fondamental aussi bien dans le traitement des eaux de consommation que dans l'épuration de certains types d'eau résiduaire. La dégradation de micropolluants organiques et minéraux, la destruction de composés toxiques ou la transformation de produits peu biodégradables sont, avec la désinfection des opérations de base, pour les quelles l'oxydation chimique peut apporter une contribution importante (*Doré, 1989*). La chloration apparaît comme le procédé le moins coûteux et le plus répandu à travers le monde (*Degrémont, 2005*), et notamment en Algérie où il constitue le seul moyen de désinfection (*Achour et Chabbi, 2014*). Dans ce chapitre, nous nous proposons d'effectuer un tour d'horizon sur la composition organique des eaux naturelles en nous intéressant plus particulièrement à la présence de substances organiques aromatiques dans ces eaux. Il s'agit aussi de faire le point sur l'état de connaissances des principaux travaux entrepris dans le domaine de l'oxydation des eaux naturelles par le chlore, son action sur les différents constituants de ces eaux.

I.2.Subdivision globale de la matière organique aquatique

Une première caractérisation peut être basée sur la subdivision de la matière organique et donc du COT (carbone organique total) qui se compose de deux fractions :

- le carbone organique dissous (COD) qui est la fraction traversant un filtre de porosité 0,45 μm .
- le carbone organique particulaire (COP) qui représente la fraction retenue par ce même filtre.

Le COD représente le plus souvent environ 90% du COT, contre 10% seulement pour le COP (*Thurman, 1985*). Seuls 25% du COD sont analytiquement caractérisables : sucres, acides aminés, hydrocarbures, acides gras, et dérivés phénoliques (*Martin, 1995*). Le reste correspond à une structure macromoléculaire partiellement indéfinie appelée substance humique(SH).

Pour notre part nous choisirons de classer la matière organiques en deux grandes catégories : les substances humiques et les substances non humiques, cette classification d'ordre expérimentale est liée aux procédés d'extraction utilisant les propriétés adsorbants des résines non ioniques de types XAD et de l'échanges d'ions (*Thurman ,1985*).Le tableau 1 représente les catégories de composes organiques les plus fréquemment rencontrés dans les eaux de surface.

Tableau 1 : Grandes classes de composés organiques rencontrés dans les eaux de surface
(Thurman, 1985)

Composés organiques	Concentrations	%COD
> Substances humiques	(2-10)mg/l	40-60
> Acides carboxyliques	(100-600) μ g/l	5-8
-Acides gras volatils	(10-600) μ g/l	2
-Acides gras non volatils	100 μ g/l	4
-Acides aromatiques	μ g/l	1
> Acides aminés	300 μ g/l	2-3
-Acides aminés libres	50-200 μ g/l	0.5
-Acides aminés combinés	10-300 μ g/l	2-3
> Hydrates de carbone	500 μ g/l	5-10
-Monosaccharides		1
-Oligosaccharides		1
-Polysaccharides		5
-Saccharides combinés		7
> Hydrocarbures	(1-10) μ g/l	<1
> Composés à l'état de traces		<1
-Aldéhydes	ng/l - μ g/l	
-Stéroïdes	(0.1-10) μ g/l	
-Bases organiques	ng/l	
-Composés organiques soufrés	ng/l	
-Alcools, cétones, éthers	μ g/l	
-Chlorophylles et autres pigments	< μ g/l	

I.3. Les Substances humiques

I.3.1. Généralités sur les substances humiques

Les substances humiques sont des composés macromoléculaires naturels, complexes, résultant essentiellement de la polymérisation des composés organiques, lors des processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de la matière végétale et des débris animaux qui se déroulent dans les milieux terrestres et aquatiques, suivant des mécanismes lents et complexes (Thurman, 1985)

Ce sont des colorants naturels de l'eau qui tiennent un part non négligeable des matières organiques dissoutes dans les eaux de barrage en Algérie, soit 60 à 90% du (COT) de ces eaux (*Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour et Guergazi, 2002*).

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

I.3.2. Caractéristiques chimiques et Structure des substances humiques

Les substances humiques sont généralement divisées en deux sous –ensembles :

-les acides humiques (fraction précipitant à pH =1).

-les acides fulviques (fraction soluble à pH = 1) (*Thurman et al,1983 ;Lefebvre et al ,1998*).

Les acides fulviques, plus solubles que les acides humiques, représentent la fraction la plus importante des substances humiques des eaux naturelles, soit environ 80 à 85 % (*Thurman ,1985*). Les substances humiques ont la particularité d'absorber la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter de bande caractéristiques d'absorption (*Doré ,1989*). Quelques valeurs de la composition chimique des substances humiques sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition élémentaire moyenne des substances humiques

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

La structure des substances humiques est encore mal définie, l'analyse spectrale (RMN- C^{13})des substances humiques a permis de conclure que celles-ci sont constituées par des

parties aliphatiques et aromatiques (*Thurman, 1985*). Plusieurs modèles ont été proposés pour identifier la structure des substances humiques. Les plus souvent mentionnés sont les modèles proposés par Schnitzer et Khan (1972), pour les acides fulviques et par Christman et Ghassimi (1966) sont présentés respectivement dans les figures 1 et 2.

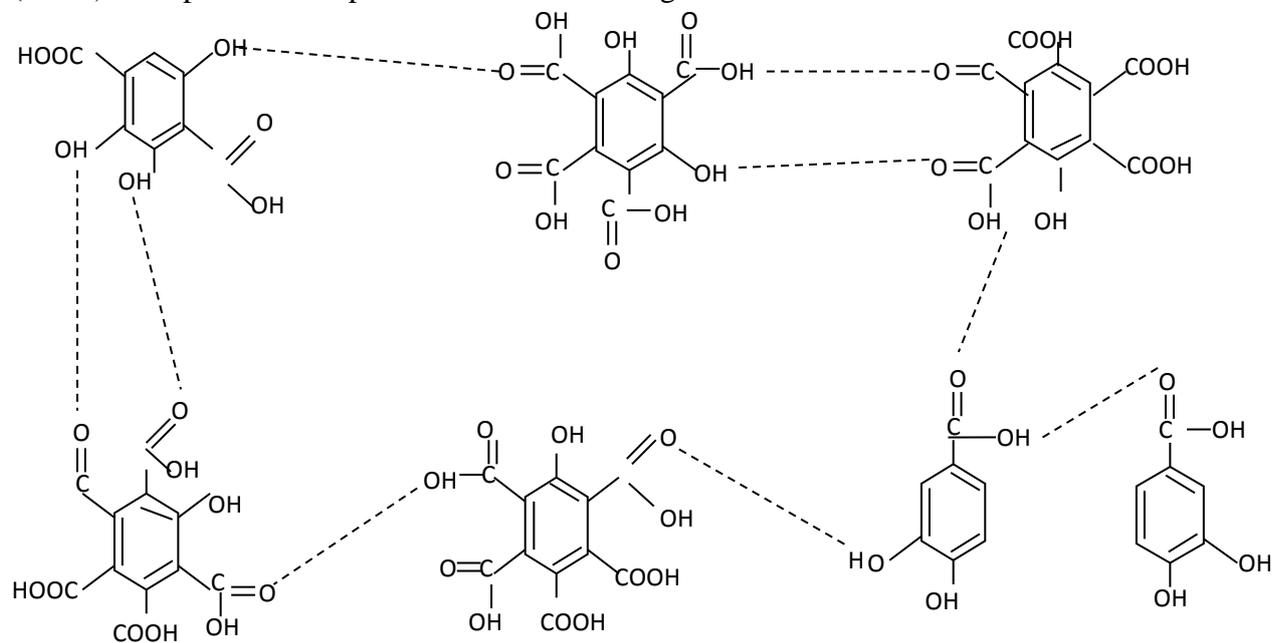


Figure 1 : Modèle de structure d'acides fulviques d'après *Schnitzer et Khan (1972)*.

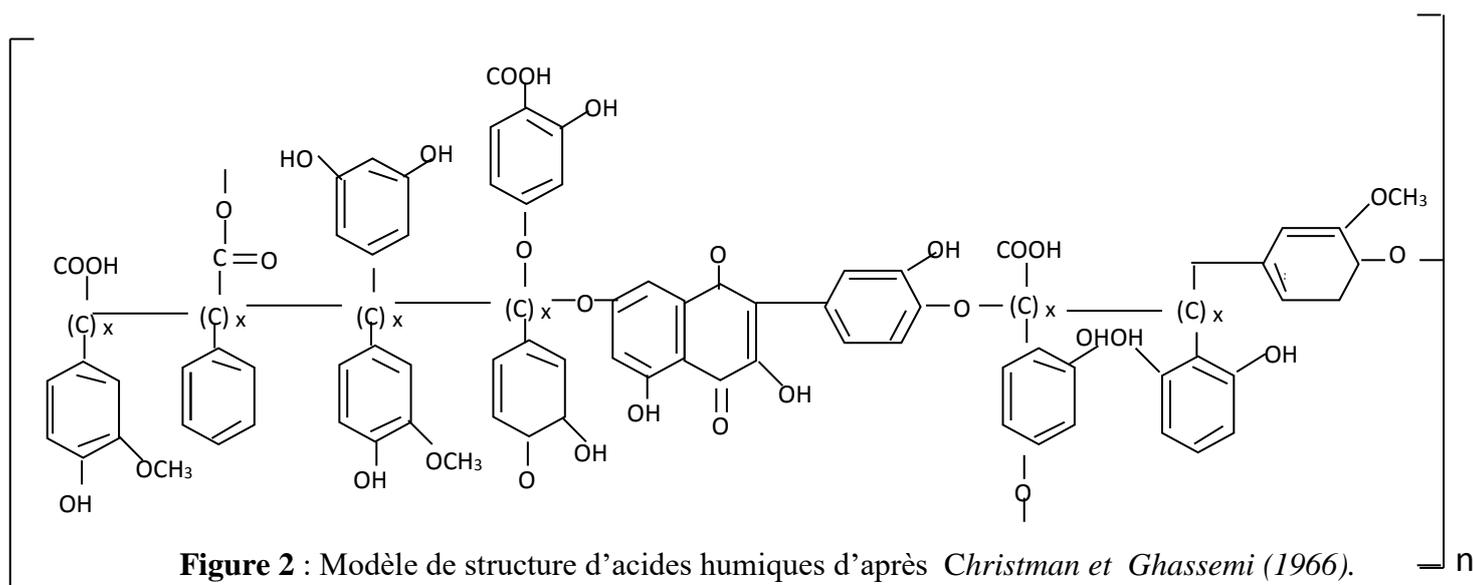


Figure 2 : Modèle de structure d'acides humiques d'après *Christman et Ghassimi (1966)*.

Notons également que d'énormes progrès ont été effectués en modélisation dynamique moléculaire et la figure 3 qui présente la structure modèle de *Stevensen*

et Piccolo (1982), permet de donner une idée sur la complexité structurale de ce type de molécule.

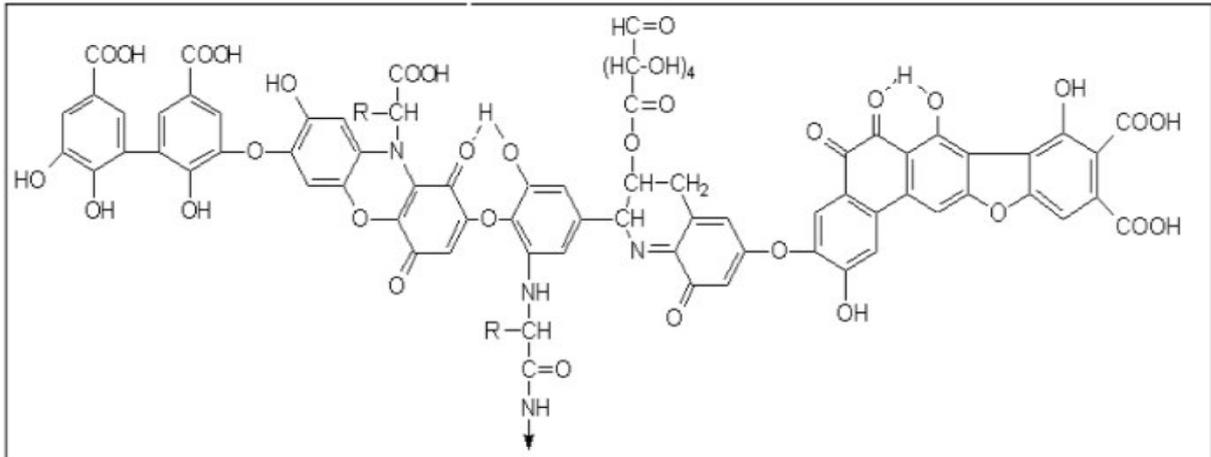


Figure 3 : Modèle d'acide humique proposé par *Stevenson et Piccolo (1982)*

La structure macromoléculaire polyfonctionnelle des SH varie selon leurs origines biologiques et leurs processus de formation et présente toujours des capacités complexantes à l'égard des métaux (*Buffle et Deladoey, 1982*) et des propriétés leur conférant un rôle important dans le transport des micropolluants aromatiques (*Rav-Acha et Rehbun, 1992 ; Cabaniss et al., 2000*).

I.4. Les substances non humiques

I.4.1. Généralités sur les composés organiques non humiques

Cette fraction regroupe des composés d'origine naturelle (protéines, carbohydrates, graisses,...), des micropolluants organiques qui proviennent essentiellement de rejets d'eaux usées urbaines et industrielles (détergents, phénols, solvants), de contamination de sols (lixiviats, déchets industriels...) ou de pollutions accidentelles (*Legube, 1996*). Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclut la lignine, les glucides, les composés azotés (acides aminés,,), les lipides, les stérols et quelques autres composés organiques simples à l'état de traces. L'identification de ces composés s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse (*Le Cloirec et al., 1983*)

Ces substances sont des composés de nature et d'origines très diverses et à des concentrations souvent réduites de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l . Elles représentent une classe de composés qui inclut les carbohydrates, protéines, peptides, acides aminés, graisses et autres substances organiques de faibles poids moléculaires (*Legube, 1996*). Ces substances sont généralement

labiles et relativement faciles à métaboliser et / ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (*Thurman, 1985*).

Nous considérons également le cas des composés organiques introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine. Ces composés appartiennent à des familles chimiques très variées et les premières substances recherchées et détectées ont été les pesticides (insecticides, herbicides, fongicides). Les micropolluants organiques d'origine anthropique incluent également les hydrocarbures sous différentes structures (phénols, acides polyaromatiques,...), les phtalates.

I.4.1.1. Les pesticides

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

I.4.1.2. Hydrocarbures polyaromatiques (HAP)

En ce qui concerne les hydrocarbures, ils proviennent essentiellement des rejets de produits pétroliers, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz, de fumées de cheminées, etc (*Degrémont, 2005*). Ils sont peu biodégradables, leur présence dans les eaux de surface gêne considérablement le traitement de coagulation-floculation et décantation, les films d'hydrocarbures peuvent colmater les filtres à sable et charbon.

Les plus dangereux sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont des substances dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus d'un atome de carbone. Les HAP présents dans l'environnement, proviennent de biosynthèses par les organismes vivants (pérylène par exemple), de pertes lors de transports, de l'utilisation de carburants fossiles, et enfin de la pyrolyse de matières organiques à très haute température. Les propriétés physico-chimiques des HAP sont caractérisées par une faible solubilité dans l'eau de mer, une forte affinité pour les solvants organiques et une adsorption élevée sur les matières en suspension et sur les colloïdes. En

raison de leur caractère lipophile, les HAP présentent une forte affinité pour se concentrer dans les sédiments et les organismes vivants. Les HAP peuvent interagir avec certains mécanismes cellulaires soit directement en se fixant sur les sites lipophiles, soit indirectement par liaison avec des métabolites provoquant ainsi des effets à long terme, et plus particulièrement des aspects cancérogènes et mutagènes (*Degrémont, 2005*).

I.4.1.3. Les composés phénoliques

Les phénols regroupent un ensemble de molécules hydroxylées substituées, dérivées du benzène (phénols simples) et de ses homologues supérieurs (crésols) et de molécules à noyaux polycondensés (naphtols et naphtols sulfonés) (*Ramade, 2000*)

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

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

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

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

I.4.1.4. PCB et phtalates

Les polychlorobiphényles (PCB) sont un groupe de composés organiques qui font partie des polluants les plus rémanents dans l'environnement et écologiquement sont dangereux (Chevreuil *et al.*, 1989). Leur fabrication a été interdite en 1972 aux Etats-Unis, et en France, le 2 février 1987 et bien que leur rejet direct dans le milieu naturel soit interdit, leur présence dans l'environnement subsiste. Ils sont encore émis par les incinérateurs de déchets urbains qui ne les détruisent que partiellement. Une autre origine de PCB serait la combustion ou la volatilisation d'huile minérale et de carburants contaminés.

Les phtalates sont un groupe de produits chimiques dérivés (sels ou esters) de l'acide phtalique. Ils sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier. Les phtalates sont couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques (en particulier du PVC, pour former par exemple des plastisols) pour les rendre souples. Ce sont des liquides visqueux, transparents, incolores, avec peu ou sans odeur et très peu volatils. Leur point d'éclair varie en sens inverse avec leur volatilité. Hydrophobes dans les conditions normales, ils auront donc une affinité particulière pour les graisses ou les alcools lourds¹. Dans l'environnement, les phtalates sont biodégradables mais peuvent persister plus longtemps dans certains milieux comme le milieu aquatique où ils vont se mélanger aux sédiments, ce qui rendra plus difficile leur dégradation en milieu aérobie.

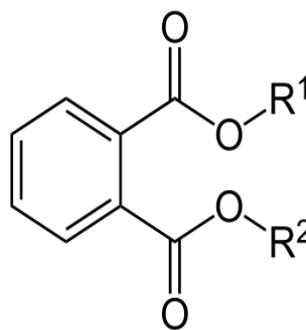


Figure 4 :Formule topologique d'un phtalate.

I.4.1.5. Les acides carboxyliques

Forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel carboxyle CO₂H. Le nom de ce groupe caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle CO et d'un groupe hydroxyle OH. (El hakmaoui *et SAFI* ,2008)

Les acides carboxyliques sont des composés comprenant un hydrogène mobile (c'est-à-dire un proton acide) et un carbone électrophile susceptible de recevoir des attaques de nucléophiles.

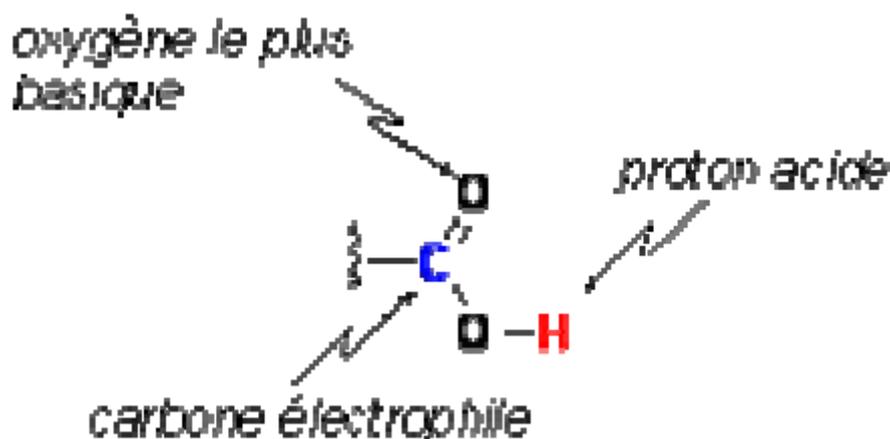


Figure 5: La Structure chimique des acides carboxyliques

Le carbonyle est moins électrophile que dans les cétones et les aldéhydes, pas de labilité de l'hydrogène en α . Pour faire certaines réactions, il est parfois préférable d'utiliser des dérivés des acides carboxyliques. Leur réactivité peut être plus grande.

Les températures d'ébullition des acides carboxyliques sont supérieures à celles des alcools de masse molaire comparable. Ce résultat s'explique par l'existence de liaisons hydrogène plus fortes que chez les alcools. La liaison OH est davantage polarisée et elle peut s'établir à partir du groupe carbonyle plus riche en électrons que l'atome d'oxygène d'un alcool. A l'état solide ou à l'état liquide, les acides sont associés sous forme de dimères dans lesquels il existe deux liaisons hydrogène. Une telle disposition géométrique, qui place les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans le même alignement, rend ces liaisons hydrogène particulièrement solides (*El hakmaoui et SAFI ,2008*)

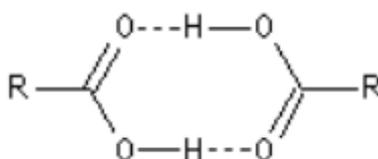


Figure 6: liaisons hydrogène

La matière organique peut être estimée par la mesure de l'absorbance en UV à différentes longueurs d'ondes (254, 280, 465 et 665 nm). Une grande partie de ce travail va regrouper l'étude de plusieurs composés organiques de forme carboxylique aromatique, l'absorbance des acides aromatiques tels que l'acide gallique qui absorbe la lumière à 254 nm, l'acide salicylique à 295 nm, l'acide pyroméllitique et l'acide phtalique à 220 nm.

Par ailleurs, il faut faire attention à certaines espèces minérales comme les ions nitrates qui peuvent également absorber en UV (200 et 300 nm) (*Labanowski, 2004*).

I.5. Impact des procédés de traitements physico-chimiques sur l'évolution des composés organiques aromatiques

Une eau potable se caractérise par l'absence de trouble, l'absence de goût et d'odeur, absence de couleur et la pureté bactériologique (*Vigouret, 1985*). La réalisation de ces critères nécessite de faire appel à des techniques physico-chimiques de traitement bien définies. Cependant, la grande variété des pollutions (organiques et /ou minérales) que l'on trouve dans l'eau brute destinée à être traitée est telle que les problèmes qui se posent pour le traitement sont dans chaque cas différents.

I.5.1. L'oxydation

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

Que d'une façon générale l'oxydation chimique peut s'effectuer selon trois mécanismes de base : transfert d'hydrogène, séparation d'électron et transfère d'oxygène (*mathieu et panico, 1972 ;walton et al ,1991*).

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

conduire à la formation de composés organohalogénés, notamment de trihalométhanes (*Achour et Guergazi., 2002 ; Santé Canada, 2006*).

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

I.5.2.Procédés de clarification

Clarifier une eau, c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirables. Elles s'effectue par : coagulation –floculation, décantation, filtration, adsorption. Le procédé de coagulation –floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en flocons aptes à décanter.

Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes (*Degrémont, 2005*) :

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

La décantation a pour but de faire sédimenter les particules en suspension qui existent déjà dans l'eau ou qui résultent de l'action d'un réactif chimique (*Degrémont, 2005*). On procède ensuite à la filtration qui consiste à faire passer l'eau à travers une matière poreuse (la plus courante est le sable) en assurant ainsi une élimination totale des matières en suspension (*Desjardins, 1997*).

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

A partir des résultats de coagulation-floculation de différentes concentrations du phénol et du résorcinol par des doses croissantes de sulfate d'aluminium, que les rendements d'abattement est généralement faible et que l'influence du taux de traitement est peu significative, ceci s'explique probablement par la nature des composés organiques étudiés (état dissous, faibles dimensions) et que, seraient généralement peu éliminés lors de l'étape de coagulation-floculation (*Thebault, 1978 ; lefebver, 1990, Semmens et al., 1988 ; Semmens et al., 1976*).

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

I.5.3. Adsorption

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

I.5.4. Procédés membranaires

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

I.6. Réactivité du chlore dans l'eau

I.6.1. Généralités et propriétés du chlore

Le chlore est un gaz jaune verdâtre, sa couleur caractéristique permet de l'identifier facilement. Il se distingue par son odeur irritante et provoque l'inflammation des voies respiratoires (*Degrémont, 1989 ; Rodier, 2005*)

Comme tous les halogènes, le chlore a une forte tendance à capter un électron supplémentaire de façon à acquérir la forme d'ion chlorure. Il est donc un oxydant, son potentiel normal de réduction $e = +1.36$ V le classe parmi les oxydants énergiques. A l'état élémentaire, le chlore est un gaz diatomique Cl_2 , de masse molaire égale à 71 g et sa densité par rapport à l'air est de 2,45.

En désinfection, le chlore peut être utilisé sous forme de chlore gazeux ou en solution concentrée d'hypochlorite de sodium (*Degrémont, 1989 ; Rodier, 2005*)

On utilise souvent des hypochlorites, car ces produits sont faciles à manipuler et font courir moins de danger aux opérateurs. Les chloramines réagissent lentement dans l'eau ; c'est pourquoi on ne les utilise que là où on peut assurer un temps de contact assez long.

I. 6.1.1. Chlore gazeux

L'introduction dans l'eau du chlore gazeux conduit à la formation de nombreuses espèces moléculaires et ioniques dont les majoritaires sont : Cl^- , Cl_2 , HOCl et ClO^- (*Tardat-Henry et Beaudry, 1984*)

La réaction d'hydrolyse est en accord avec l'équation suivante.



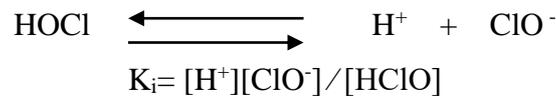
La constante d'hydrolyse (K_h) de cette réaction s'écrit (*Beaudry, 1984*)

$$K_h = \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]}$$

Cette constante varie de $1,5$ à $4 \cdot 10^{-4}$ mole²/l² pour des températures comprises entre 0 et 25 °C (*Butterfield et al, 1943*). Par ailleurs, le sens de déplacement de la réaction d'équilibre (a) dépend du pH (*Degrémont, 1989*)

- Si le pH < 2 tout le chlore se trouve sous forme moléculaire.
- Si le pH est compris entre 4 et 6 le chlore moléculaire a totalement disparu et se retrouve sous forme d'acide hypochloreux HOCl (*Degrémont, 1989; Rodier, 2005*).

L'acide hypochloreux est un acide faible qui est ionisé facilement en milieu aqueux suivant l'équation suivante (*Degrémont, 1989*)



Cette constante (K_i) varie de $1,5$ à $2,7 \cdot 10^{-8}$ mole/l pour des températures entre 0 et 25 °C (*Beaudry, 1984*)

- Si le pH est compris entre 6 et 10, on se trouve en présence d'un mélange d'acide hypochloreux et d'ions hypochlorites en proportion variable, fonction du pH (*Degrémont, 1989*)

I.6.1.2. Hypochlorite de sodium (eau de javel)

a) Origine de la substance

L'eau de javel est un mélange d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de chlorure de sodium (NaCl) en solution dans l'eau. A ce mélange est ajouté de l'hydroxyde de sodium (NaOH), normalement en faible quantité, pour stabiliser la solution.

b) Propriétés physico-chimiques de NaClO

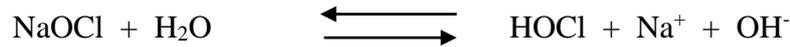
L'eau de javel est une solution ayant un léger reflet jaune vert. Elle est caractérisée par sa teneur en chlore actif qui s'évalue en degrés chlorométriques (48° chlorométriques environ, pH=12,50) (*Degrémont, 2005 ; Dore, 1989*)

$$1^\circ \text{ chlorométrique} = 3,17 \text{ g/l de chlore actif} = 3170 \text{ ppm.}$$

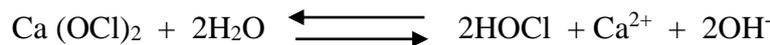
L'hypochlorite de sodium (NaClO) est un sel d'acide hypochloreux, acide faible mais oxydant énergétique. Ce sel est instable et c'est cette instabilité qui lui confère un fort pouvoir oxydant en présence d'un réducteur (*Beaudry, 1984*)

Les hypochlorites réagissent dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux, HOCl , qui est le produit le plus actif dans la désinfection.

Réaction de l'hypochlorite de sodium



Réaction de l'hypochlorite de calcium



Les équations précédentes montrent que la différence principale entre les hypochlorites et le chlore gazeux concerne les produits secondaires. En effet, l'addition de chlore gazeux libère des ions hydrogène, H^+ , ce qui abaisse le pH de l'eau, alors que l'addition d'hypochlorites libère des ions hydroxydes, OH^- , ce qui augmente le pH de l'eau. (*Desjardins, 1997*).

I.6.2. Pratique de la chloration et méthodes de dosage du chlore

I.6.2.1. La pratique de la chloration

On pratique la chloration de diverses façons selon la qualité de l'eau à traiter et les objectifs à réaliser. (*Beaudry, 1984*)

Dans tous les cas, la mise en œuvre de la chloration est étroitement liée au principe du $C \times T$, c'est-à-dire, le maintien d'un résiduel de chlore désigné par C pendant un temps T (*Cardot, 1999*).

En ce qui concerne le stockage du chlore, le chlore gazeux est stocké dans des bouteilles en acier de 30 à 50 kg ou des tanks de 500 à 1000 kg. Quant à l'eau de javel, elle peut être livrée par containers, doit être stockée dans des cuves plastiques à l'intérieur d'un cuvelage étanche de rétention et à l'abri de la lumière (*Desjardins, 1997*).

Sur le plan pratique, la désinfection par le chlore est généralement réalisée par l'hypochlorite de sodium dans le cas de petites installations et par le chlore gazeux dans les usines importantes. L'usage de ce chlore peut se voir en préchloration et en post-chloration, mais au cours de ces dernières années, la chloration a souvent été limitée au post-traitement. Par ailleurs, la chloration d'une eau chargée en matières organiques conduit à la formation de trihalométhanes (*Rook, 1974*).

La concentration maximale admissible pour les trihalométhanes est actuellement aux U.S.A de $100 \mu\text{g/l}$ (norme de l'E.P.A).

Par ailleurs, vu les effets secondaires de la chloration, cela a conduit les traiteurs d'eau français à abandonner la préchloration des eaux brutes et à ne chlorer qu'en fin de filière de traitement pour limiter la formation des trihalométhanes (*Merlet, 1986*)

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) a suivi une démarche différente de Santé Canada et de l'US EPA. L'OMS (Organisation mondiale de la santé, 2000) a établi des valeurs guides pour le chloroforme (200 µg/l), le bromoforme (100 µg/l), le bromodichlorométhane (60 µg/l), et le dibromochlorométhane (100 µg/l).

En Algérie, le chlore est utilisé surtout sous sa forme d'hypochlorite de sodium (eau de javel) et plus rarement sous forme de chlore gazeux (*Achour, 2001*). L'usage de chlore se voit en préchloration et en post-chloration.

Du fait du manque d'expérience du personnel des stations, les taux sont rarement ajustés à la qualité de l'eau et sont assez souvent fortement majorés (*Achour et Moussaoui, 1993*).

A Biskra, l'hypochlorite de sodium est systématiquement utilisé pour traiter les eaux destinées à l'alimentation en eau potable. Le suivi de la pratique de la chloration montre que globalement qu'il y a deux zones dans le réseau de distribution.

- Une zone, plus proche de la production d'eau potable (réservoir, forage à injection directe) qui est complètement sous l'influence de la chloration (taux de chlore résiduel élevé).
- Une deuxième zone où il n'y a plus de résiduel de chloration et où les caractéristiques de l'eau peuvent évoluer rapidement. Les risques sanitaires en constituent les principales conséquences (*Guergazi et Achour, 2005*)

Le tableau 3 présente les caractéristiques de la réactivité des eaux brutes vis-à-vis du chlore (*Achour et Moussaoui, 1993*). Le tableau 4 indique la teneur du chlore libre résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger en 1987 (*Benoufella, 1989*).

Tableau 3 : Caractéristiques et réactivité des eaux brutes algériennes vis-à-vis du chlore
(Achour et Moussaoui, 1993).

Dose de chlore = 20 mg/l ; temps= 72 heures ; 1/avril ; 2/juin ; 3 / novembre

	Eau du barrage Kaddara			Eau de retenue Souk -El Djemaa			Eau de l'oued Sebaou	
	1	2	3	1	2	3	1	2
PCCl ₂ (mg Cl ₂ /l)	7.2	8.2	7.8	9.3	7.8	8.3	18.20	15.7
CHCl ₃ (µg/l)	169	185	191	158	135	162	246	192
CHCl ₂ Br (µg/l)	32	42	22	23	22	15	55	38
CHClBr ₂ (µg/l)	7	5	00	00	00	2	13	12
PFTOX (µg Cl /l)	963	100	1050	1113	1220	1135	858	942

Tableau 4 : Analyses du chlore résiduel sur quelques eaux de consommation d'Alger (Benoufella, 1989).

Echantillons	Chlore libre résiduel (mg/l)
Alger 1	1.35
Alger 2	1.50
Belcourt	0.70
Bab El Oued	1.50
Hydra	1.80
Bologhine	0.80
El Biar	2.45
Dely- brahim	1.30
Cheraga	1.15
Bordj El kiffan	1.80

A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la chloration est donc un traitement rarement optimisé en Algérie et les risques sanitaires sont la principale conséquence. Ce qui fait craindre la présence des composés organohalogénés en quantité notable dans nos eaux de consommation.

En ce qui concerne les concentrations en chlore libre résiduel supérieures à 0.5 mg/l, elles prouvent un surdosage du chlore au niveau des réservoirs d'eau.

I.6.2.2. Dosage du chlore

Pour que la désinfection joue son rôle, il faut maintenir une certaine quantité de chlore résiduel pour assurer la qualité de l'eau jusqu'au lieu et moment de sa consommation.

Le dosage de chlore a donc une grande importance sachant les difficultés rencontrées pour doser séparément chaque forme de chlore en ajoutant l'instabilité de ce dernier, surtout aux faibles concentrations.

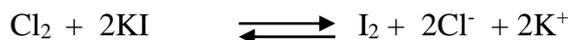
On peut distinguer de nombreuses méthodes de dosage, de précision et de domaine d'application variable.

Pour la détermination des teneurs en chlore des eaux et des extraits de javel, il existe différentes méthodes telles que : (*Doré, 1989*)

- Méthode volumétrique ou iodométrique.
- Méthodes de DPD (Diethyl – Para – Phénylène – Diamine).
- Méthode ampérométrique.
- Méthode au violet leuco cristal (VLC), (*Croué, 1987*).

Les plus utilisées sont la méthode de DPD et iodométrique. Cette dernière reste la méthode de base pour le dosage du chlore total des eaux traitées et du chlore actif d'une eau de javel. Ce dosage comporte deux étapes (*Rejsek, 2002*).

- En premier lieu, le dichlore va agir, à pH de 3-4, sur l'iodure de potassium en excès, selon la réaction suivante :



- La diode formée est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium selon la réaction suivante :



I.6.3. Action désinfectante du chlore

L'eau destinée à la consommation humaine doit être exempte de tout germe pathogène. Cet impératif nécessite l'emploi d'un désinfectant énergique et puissant comme le chlore. Le chlore dissous dans l'eau présente une puissante propriété oxydante et il pourra alors avoir une action destructive directe sur la structure même de la cellule vivante. Mais à des doses de chlore élevées, l'effet bactéricide de chlore provient surtout de l'inhibition de l'activité enzymatique nécessaire au métabolisme bactérien (*Bourbigot et al, 1996*)

L'efficacité du chlore dépend de la vitesse de diffusion à travers la membrane cellulaire, de la vitesse de réaction du métabolisme bactérien, de l'inhibition des enzymes situés à l'intérieur de la cellule.

Par ailleurs, l'action désinfectante du chlore est donc gouvernée par les lois générales de la diffusion, elle s'accélère avec (*Block, 1982*) :

- La température.
- La concentration en chlore.
- La production d'acide hypochloreux non dissocié.

Les traiteurs d'eau ont montré que l'efficacité bactéricide de l'acide hypochloreux est de 80 à 100 fois supérieur à celle de l'ion hypochlorite (ClO^-) (*Desjardins, 1997*). Quelques fois, l'eau à stériliser contient des réducteurs oxydables par le chlore et dans ce cas une partie du chlore introduit est réduit à l'état de chlorure, devient indisponible pour l'effet désinfectant recherché. Il est donc nécessaire d'introduire la notion d'excès de chlore résiduel (*Merlet, 1986*). C'est ce résiduel qui présente un pouvoir rémanent important et favorise l'action désinfectante du chlore, à condition que cela ne produise pas un goût ou une odeur de chlore dans l'eau traitée.

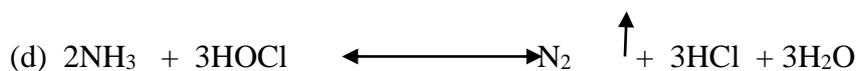
I.6.4.Effet du chlore sur les constituants minéraux des eaux

Parallèlement à ses propriétés désinfectantes et bactéricides, le chlore réagit rapidement avec les réducteurs inorganiques présents dans les eaux à traiter.

L'azote ammoniacal, généralement présent dans les eaux de surface réagit avec le chlore pour former des chloramines (*Doré, 1989*).

I.6.4.1.Chloration de l'ammoniaque

Le chlore réagit avec l'azote ammoniacal et produit des chloramines selon les réactions de substitution suivantes (*Doré, 1989*)



La formation de monochloramine (NH_2Cl), dichloramine (NHCl_2), et trichloramine (NCl_3) dépend du pH, température et en particulier du rapport chlore / ammoniaque (*Saunier, 1976*).

Il est nécessaire de signaler que l'évolution de la concentration en chlore résiduel total (chloramines + chlore libre) lors de la chloration d'une solution d'azote ammoniacal dans l'eau distillée ($\text{NH}_4^+ = 1\text{mg/l}$) à $\text{pH} = 7,5$ conduit à la courbe représentée par la figure (08), connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break point (Doré, 1989)

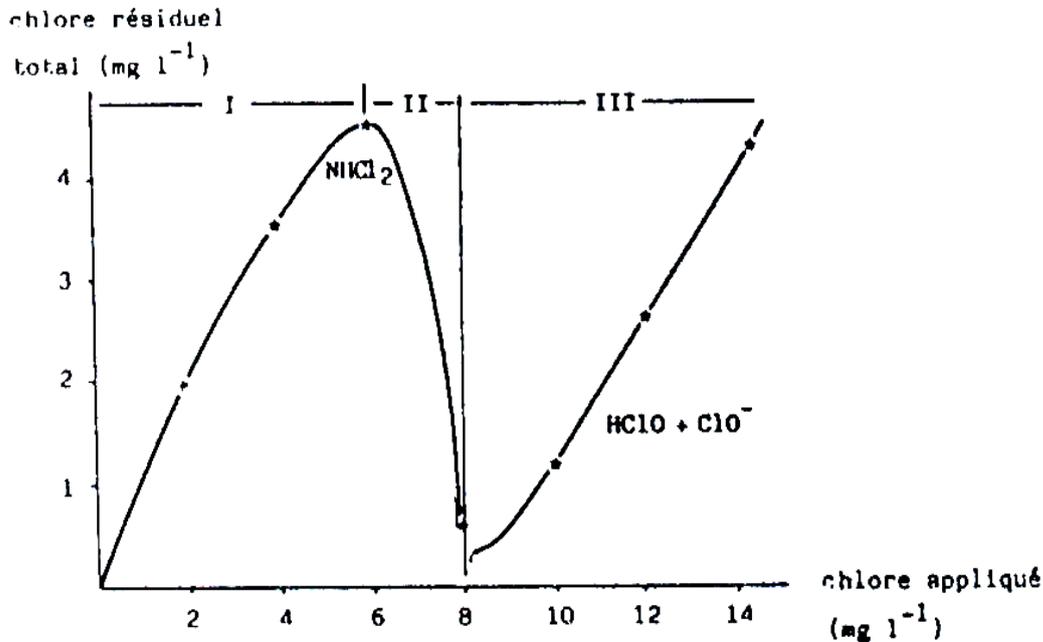


Figure 7 : Courbe de break point $\text{NH}_4^+ = 1 \text{ mg/l}$ (Merlet, 1986)

Cette courbe peut être décomposée en trois parties :

- Zone I : Zone de formation des chloramines.
- Zone II : Zone de destruction des chloramines.

L'azote gazeux N_2 et le nitrate (NO_3^-) sont généralement indiqués comme les deux principaux produits formés entre le chlore et l'ammoniaque (Saunier, 1976)

- Zone III : Zone d'apparition d'un résiduel en chlore libre dans le milieu ($\text{HOCl} + \text{ClO}^-$) (Dore, 1989).

Le point de rupture ou break point correspond à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et à l'apparition dans le milieu de chlore libre. Le taux nécessaire pour l'obtention du break point est pratiquement égal à la stœchiométrie de la réaction (d) : rapport Cl / N molaire = 1,5 et en rapport massique 7,6 (Dore, 1989)

En réalité, la chloration des eaux de surface contenant de l'azote ammoniacal et des matières réductrices organiques ou minérales peut être un peu plus compliquée. Les propriétés désinfectantes médiocres du chlore combiné (chloramines) par rapport au chlore libre $\text{HOCl} /$

ClO^-) obligent les traitants d'eaux à effectuer la désinfection à des taux très légèrement supérieurs au break point (point critique).

I.6.4.2. Chloration d'autres composés minéraux

Parmi les composés qui sont cités dans la littérature, nous nous intéressons dans notre étude bibliographique à la chloration de quelques composés tels que le fer, le manganèse, cyanures, les iodures, les bromures, chlorures et sulfates.

En présence de chlore on obtient Fe^{3+} et Mn^{4+} qui précipitent sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et MnO_2 . Ces composés insolubles dans l'eau peuvent être ensuite éliminés (*Merlet, 1986*).

En présence de chlore, les ions bromures sont oxydés en d'autres entités intermédiaires bromées telles que Br_2 , HOBr , BrO^- , BrCl_5 qui sont beaucoup plus réactives dans les réactions d'halogénéation que le chlore (*Ishikawa et Sato, 1984*). L'oxydation des bromures par l'acide hypochloreux conduit en particulier à la formation de l'acide hypobromeux (*Merlet et al, 1982*)

L'oxydation des cyanures conduit à la formation des cyanates qui sont très toxiques. (*Degremont, 1989*)

Le mécanisme de la réactivité du chlore vis à vis des chlorures et des sulfates n'est pas très bien connu. L'intervention de ces deux éléments minéraux pourrait provoquer une diminution des demandes en chlore d'eaux naturelles et rendre le schéma de chloration plus complexe. (*Achour et Guergazi, 2002*)

I.6.5. Effet du chlore sur la matière organique aquatique

L'emploi du chlore peut agir sur la matière organique (aliphatique ou aromatique) de multiples façons. On distingue trois principaux modes d'action de l'acide hypochloreux sur les composés organiques :

- Les réactions d'oxydation sur les réductrices.
- Les réactions d'addition sur les liaisons insaturées.
- Les réactions de substitution électrophile sur les sites nucléophiles (*Doré, 1989*).

Avec les composés aromatiques, le chlore peut conduire à des réactions de substitution électrophile, d'hydroxydation, de décarboxylation, de polycondensation, d'addition sur les doubles liaisons (*Merlet, 1986 ; De Laat et al, 1982*). Ces réactions conduisent à la formation des organohalogénés totaux (TOX) (*Achour, 1992*). Parmi les réactions les mieux connues, on a celle du chlore libre avec les phénols. Les multiples chlorophénols formés par substitution donnent à l'eau un mauvais goût même s'ils ne sont présents qu'à faible concentration (*Achour, 1992*). L'évaluation globale de la matière organique en cours de la chloration présente un abattement très faible en COT inférieure à (5 à 10%). car peu de

molécules subissent une oxydation totale jusqu'au stade de CO_2 . Toutefois, le COD peut dans certains cas présenter un abattement de l'ordre de 40% (Lefebvre et al., 1998 ; Dossier Berne et al., 1996).

Notons que depuis la mise en évidence, au milieu des années 70, de la présence de trihalométhanes dans les eaux d'alimentation, de nombreuses études ont cherché à détecter une activité génotoxique dans des extraits d'eau potable (Le Curieux et al., 1998). Les travaux de Morris et al. (1992) ont ensuite montré que les sous produits de chlore pouvaient présenter une activité mutagène et/ou cancérigène.

Le chlore et ses dérivés peuvent réagir avec les substances humiques constituées principalement d'acides humiques et d'acides fulviques. Cette réactivité se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur et la formation de nombreux produits chlorés et non chlorés dont les plus identifiés sont le chloroforme, les acides dichloroacétiques (DCA) et trichloroacétiques (TAC) capables d'induire des effets sur la santé (Page et al., 2002).

Les substances humiques possèdent des sites potentiellement réactifs avec le chlore et constituent de fait les précurseurs majoritaires des composés organohalogénés (TOX) et des THM (Achour, 2001). Différents travaux (Croué, 1989 ; Doré, 1989 ; Achour, 1992) ont montré que l'évolution de la consommation du chlore en fonction de la variation du temps de contact s'effectue en deux étapes, une étape de consommation rapide au cours des premières minutes de réaction voire les premières heures suivie par une deuxième étape de consommation beaucoup plus lente qui peut se prolonger jusqu'à plusieurs centaines d'heures. L'influence du pH sur la consommation en chlore est non négligeable. Ce phénomène est expliqué par l'effet antagoniste de la réactivité du chlore (HOCl/ClO^-) et celle des sites réactifs avec le chlore présents sur les substances humiques en fonction de la variation du pH. Certaines structures ayant des groupements fonctionnels azotés (acides aminés, bases puriques et pyrimidiques,...) peuvent réagir rapidement avec le chlore en formant des chloramines organiques plus ou moins stables selon le composé et le pH du milieu (Guergazi et Achour, 2013).

D'autres recherches confirment l'influence des substituants sur la réactivité des dérivés aromatiques (Achour et Guergazi, 2002). Les plus forts consommateurs de chlore sont ainsi des composés aromatiques possédant des groupements activants (OH , NH_2 , NR_2 ,...) tels que les phénols, l'aniline et leurs dérivés. Certains phénols substitués en position méta (résorcinol, phloroglucinol,...) peuvent conduire dans les mêmes conditions à des rendements importants en chloroforme (30 à 100%) obtenus dès les premières minutes de la réaction (Achour, 2001)

I.7. Conclusion

L'origine des matières organiques peut être naturelle (substances humiques, acides aminés,...) mais aussi anthropique (pesticides, phénols,...). Parmi les composés organiques naturels de type macromoléculaire, les substances humiques constituent en général la fraction organique la plus importante. Elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les acides humiques, représentent la fraction la plus importante des substances humiques. Elles comprennent dans leur structure de nombreux groupements organiques aromatiques et des fonctions hydroxyles et carboxyles.

Pour qu'une eau de surface soit potable, donc inodore, incolore, insipide et exempte de bactéries pathogènes, elle doit subir plusieurs modifications physico-chimiques. Il est aussi essentiel de faire appel à l'optimisation de différents procédés du traitement avant la désinfection finale.

Les traitements de potabilisation peuvent affecter la structure ainsi que la concentration en composés organiques. Les étapes de la clarification, les procédés d'oxydation peuvent, lorsqu'ils sont optimisés, réduire d'une façon notable les teneurs en acides organiques complexes ou simples.

La désinfection avec le chlore a un double but, d'une part la désinfection de l'eau et d'autre part l'oxydation de certains contaminants minéraux ou organiques.

Son action germicide est caractérisée par un grand pouvoir de supprimer les bactéries et les virus. Pour assurer la qualité de l'eau jusqu'au moment de la consommation, il faut maintenir une certaine quantité de chlore résiduel.

Lorsque on introduit le chlore dans une eau, on obtient des réactions avec certains produits organiques et minéraux contenus dans l'eau, ce qui augmente de façon significative la demande en chlore, réduit la quantité disponible pour contrôler les microorganismes et conduit à la formation de composés organohalogénés suspectés d'être toxiques.

La réactivité de la matière organique aquatique, et surtout aromatique, vis-à-vis du chlore se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur des eaux et la formation de nombreux produits toxiques chlorés. Le chlore réagit sur ces substances par des réactions de substitution, d'oxydation, d'hydroxylation, et de décarboxylation.

CHAPITRE II

Procédure expérimentale de la Chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Procédure expérimentale de la Chloration d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

II.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire la préparation des solutions utilisées, les principales méthodes de dosage ainsi que les essais de chloration. Les composés organiques choisis pour l'expérimentation seront identifiés ainsi que leurs milieux de dilution. Les méthodes de dosage des différents paramètres physico-chimiques des eaux testées seront présentées ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour les essais de chloration. Tous les essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

II.2. Solutions et réactifs

II.2.1. Solution de chlore

Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentrée que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais.

Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/l est régulièrement vérifiée par la méthode iodométrique (*Rodier, 2005*) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 et N/1000 pour les faibles concentrations en chlore.

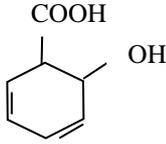
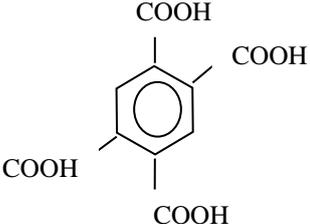
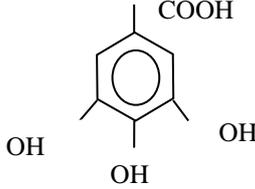
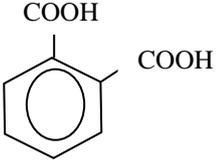
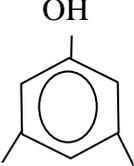
II.2.2. Solutions d'acides organiques

Les solutions des composés organiques considérés (acide salicylique, acide gallique, acide pyromellitique, acide phtalique, et phloroglucinol) sont préparées à partir de produits commerciaux purs à 99% (Aldrich), par dilution dans l'eau distillée et dans les eaux de forages et l'eau de barrage.

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

Le tableau 5 présente les caractéristiques des cinq acides organiques aromatiques testés.

Tableau 5 : Principales caractéristiques des acides organiques testés (*Atkins et Jones, 2007*)

Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)
Acide Salicylique	 <p>$pK_1 = 2,98$; $pK_2 = 13,6$</p>	Masse molaire=138,12
Acide pyroméllitique	 <p>$pK_1 = 5,8$; $pK_2 = 4,5$ $pK_3 = 2,8$; $pK_4 = 1,8$</p>	Masse molaire=254,15
Acide Gallique	 <p>$pK_1 = 4,0$; $pK_2 = 8,7$ $pK_3 = 11,4$; $pK_4 = 13,1$</p>	Masse molaire=170,12
Acide phtallique	 <p>$pK_1 = 2,97$; $pK_2 = 5,41$</p>	Masse molaire=166,14
Phloroglucinol	 <p>$pK_1 = 8,0$; $pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 14$</p>	Masse molaire=162

II.2.3. Milieux de dilution

Au cours de notre étude, on a choisi différents milieux de dilution (l'eau distillée et des eaux naturelles). L'eau distillée employée possède un pH compris entre 4.92 et 5 et une conductivité

voisine de 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ Les milieux aqueux minéralisés sont des eaux souterraines exemptes initialement de matière organique (eaux de forage Drouh et forage camping-Biskra) et une eau de barrage (barrage Babar, Khenchela). Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces eaux ont été déterminées au laboratoire LARHYSS suivant les méthodes standards d'analyse (Rodier, 1996) et sont présentées dans le tableau 6

Tableau 6: Principaux paramètres de qualité des eaux de dilution testées

Eau de dilution Paramètres	Eau de forage Drouh (Biskra)	Eau de forage Camping Biskra	Eau de Barrage Babar (Khenchela)
Température (°C)	15	15	15
pH	7.20	7.02	7.50
TH (°F)	48.9	104	48.5
TAC (°F)	15.5	16	9.6
Ca ²⁺ (mg/l)	99.72	132.89	67.05
Mg ²⁺ (mg/l)	57.528	169.86	76.17
Cl ⁻ (mg/l)	85.62	1141.38	112.24
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	890	965	490
NO ₃ ⁻ (mg/l)	6.61	65.36	12.47
NO ₂ ⁻ (mg /l)	0.03	0.03	0.1316
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0.16	0.21	0.03
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1460	5600	1195
Turbidité(NTU)	/	/	3.3
K ⁺ (mg/l)	2.73	12.21	2.97
Na ⁺ (mg/l)	6.81	92.30	15.2
S.H (mg/l)	/	/	3.52
Abs (U.V)	/	/	0.074

II.2.4. Méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques des eaux

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par Rodier (2005) 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 (HANNA pH 210). Avant chaque essai, nous procédons à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4 et 9.
- **La conductivité** est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type Adwa AD 310 EC / TEMP Meter donnant des mesures en $\mu\text{s}/\text{cm}$ et en ms/cm .
- **La turbidité** est mesurée au laboratoire à l'aide d'un turbidimètre HANNA HI 83200, par la méthode néphélométrique.
- **Le dosage de certains éléments minéraux (Ca^{++} , Cl^- , NO_3^-)**

Pour le dosage des ions Ca^{++} , Cl^- , NO_3^- , nous avons utilisé la méthode potentiométrique. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable, et facile à utiliser.

Pour chaque élément, le dosage a été effectué avec une électrode spécifique combinée (tableau 7). L'électrode est branchée à un multiparamètre CONSORT. Pour mesurer la teneur de l'élément dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations variables en cet élément. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant à 100 ml de l'échantillon 2 ml de la solution stabilisante (ISA).

Tableau 7: Caractéristiques et condition d'utilisation des électrodes combinées pour les éléments Ca^{++} , Cl^- , NO_3^-

Elément	Modèle de l'électrode (CONSORT)	Gamme de linéarité	Code de la solution ISA	Gamme des solutions étalons
Ca^{++}	ISE23B	0.2 - 40000 (ppm)	ISE23	10 - 300 (mg/l)
Cl^-	ISE24B	1.8 - 35500 (ppm)	ISE24	50 - 1000 (mg/l)
NO_3^-	ISE31B	0.5 - 62000 (ppm)	ISE31	2 - 40 (mg/l)

Nous mesurons le potentiel en commençant par la plus faible concentration et en agitant à vitesse constante. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la figure 9 apparaît la courbe d'étalonnage obtenue pour chaque élément.

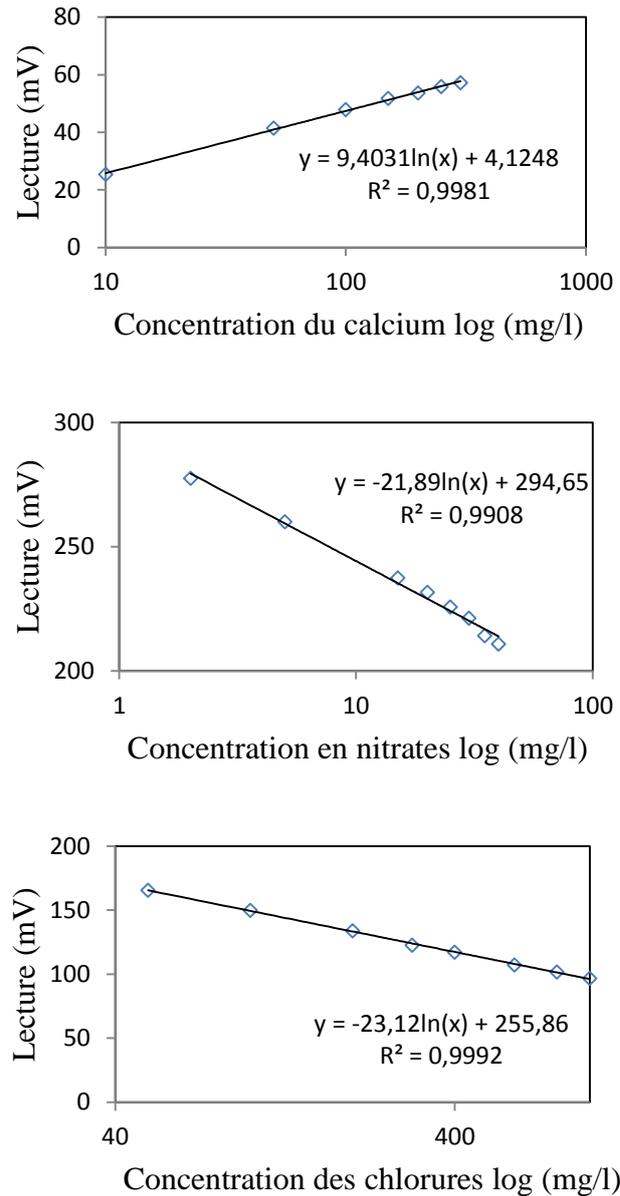


Figure 9 : Courbe d'étalonnage de chaque élément (Ca⁺⁺, Cl⁻, NO₃⁻).

En utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, chaque droite obtenue a alors pour équation : $Y = a \ln(X) + b$

Où Y : lecture (mV)

(X) : la concentration de l'élément.

Pour déterminer la teneur de l'élément dans l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue de l'élément.

▪ **Sodium et potassium** par photométrie d'émission de flamme JENWAY CLINICAL PF P7. Avant le dosage, l'appareil doit être étalonné. Les doses du sodium et du potassium sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage obtenues.

- **Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC**, sont déterminés respectivement par complexométrie à L'EDTA et par acidimétrie
- **L'ammoniaque, Nitrates et Nitrites** sont mesurés à l'aide d'un photomètre du type « HANNA C100 multiparameter ion specific meter.
- **Les Sulfates** sont dosés par colorimétrie en utilisant un photomètre du type « PALIN TEST PHOTOMETER 5000 ».

II.2.5. Méthodes d'analyses

II.2.5.1. Dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel est dosé par la méthode iodométrique qui permet la mesure du chlore sous forme moléculaire Cl_2 exprimé en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$. Cette méthode implique un pH acide par l'ajout d'acide acétique (Rodier, 2005). Le chlore résiduel est calculé par la relation suivante :

$$\text{Cl}_{2\text{resid}} (\text{mg/l}) = \frac{N_1 V_1}{V_2} .35.5.10^3$$

N_1 : Normalité de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

V_2 : volume de prise d'essais (10ml).

II.2.5.2. Suivi de l'absorbance UV

L'évolution de l'aromaticité de la structure chimique des composés organiques (Acide salicylique, Acide Gallique, Acide pyroméllitique, Acide phtallique, phloroglucinol,) est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet dans les différents milieux de dilution. Ces mesures sont réalisées par un spectrophotomètre de type OPTIZEN 2120 UV/Visible à une longueur d'onde $\lambda = 295 \text{ nm}$ pour l'acide salicylique, l'acide Gallique à $\lambda = 254 \text{ nm}$, $\lambda = 220 \text{ nm}$ l'acide pyromellitique, $\lambda = 235 \text{ nm}$ l'acide phtallique et $\lambda = 270 \text{ nm}$ pour le phloroglucinol.

II.2.5.3. Mesure des substances humiques

Le dosage des substances humiques s'effectue par la méthode des ajouts dosés à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV-Visible de type « Optizen 2120UV ». Les teneurs initiales en substances humiques sont évaluées grâce à une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substance humique pour l'eau de barrage de Babar (Khenchela).

II.2.6. Description des essais de chloration

Nos essais sont réalisés sur des solutions synthétiques dopées par l'acide salicylique, l'acide gallique, l'acide pyroméllitique, l'acide phtallique et le phloroglucinol ($C_0 = 5\text{mg/l}$) pour

déterminer les demandes en chlore des acides organiques testés, l'effet du taux de chloration et le suivi des cinétiques de la réaction chlore/ acide salicylique, l'acide gallique, l'acide pyromellitique, l'acide phtallique, phloroglucinol, dans des eaux de minéralisation variable (eau distillée, eaux souterraines et eau de barrage) .

Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré.

Au cours de ces essais, différents paramètres réactionnels ont été pris en compte, définis et variant comme suit :

- Taux de chloration exprimé en concentration massique (mg/l) et variant de 0 à 20 mg/l
- Temps de contact, constant de 24 heures ou variable.
- pH constant, voisin de la neutralité.
- Minéralisation du milieu de dilution des acides organiques variable.

II.3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter la procédure expérimentale suivie pour la réalisation de nos essais en laboratoire. Nous avons ainsi décrit d'une part, la nature et la préparation des réactifs utilisés, les méthodes analytiques de dosage et d'autre part les différentes étapes intervenant dans les essais expérimentaux. Les résultats et leurs interprétations sont présentés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III

Etude expérimentale de la chloration en eaux de minéralisation variable

2^{ème} PARTIE

**Effet de la coagulation-floculation d'acides
organiques en eaux de minéralisation variable**

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique sur les effets de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique

Synthèse bibliographique sur les effets de la coagulation-floculation sur la matière organique aquatique

I.1.Introduction

La coagulation-floculation suivie d'une clarification est de loin, le traitement le plus efficace pour la production d'eau potable. Cette opération réduit non seulement la teneur initiale en matières en suspension particulaire mais aussi la concentration des composés organiques dissous. L'efficacité de ce procédé dépend de différents paramètres liés à la qualité de l'eau et à la mise en œuvre du traitement.

Dans ce chapitre, après la présentation de quelques définitions relatives à la coagulation-floculation, nous citerons les principaux travaux réalisés sur l'élimination des polluants organiques, notamment à fonctions acides carboxyliques et phénoliques.

I.2. Généralités sur la coagulation-floculation

I.2.1. Les colloïdes

Les colloïdes (Figure 29) sont des particules qui décantent très lentement, ils sont à l'origine de la couleur et de la turbidité de l'eau. Ces particules sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible compris entre 1 μm et 1nm, d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées électro négativement engendrant des forces de répulsion intercolloïdales. Les colloïdes proviennent de la dissolution de substances minérales, de l'érosion, de la décomposition des matières organiques, des déchets agricoles et le déversement des eaux résiduaires (*Desjardins, 1997*)

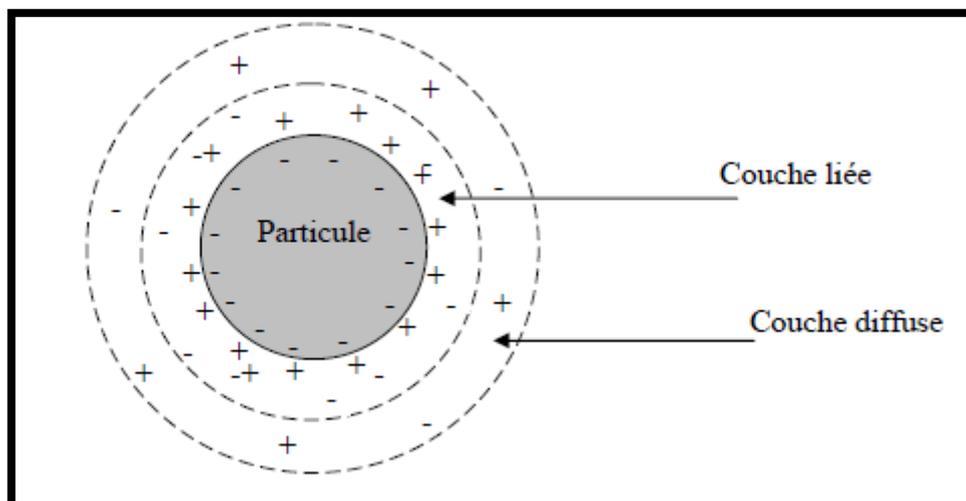


Figure 29 : Double couche d'un colloïde (*Desjardins, 1997*)

Les particules colloïdales sont soit hydrophiles, soit hydrophobes. Les premières se dispersent spontanément. Par contre, la dispersion des particules hydrophobes n'étant pas spontanée, on doit la faciliter par des moyens chimiques. En général, peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. La différence se fait sur la présence ou non de groupement de type hydrophile qui introduira un degré d'hydratation plus ou moins important (*Desjardins, 1997*)

I.2.2. Coagulation

La coagulation est le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, consistant en la neutralisation de leurs charges électriques, par addition de réactifs chimiques appelés coagulants, généralement des sels métalliques (de fer et d'aluminium). Elle permet de supprimer les répulsions intercolloïdales : Les cations métalliques se lient aux colloïdes et les neutralisent, ce qui permet la rencontre de ces derniers (*Desjardins, 1997*)

I.2.3. Les facteurs influençant la coagulation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs paramètres comme le pH, les sels dissous, la température de l'eau, le coagulant utilisé, la turbidité et la couleur. (*Desjardins, 1997*)

Influence du pH :

Le pH est le paramètre le plus important à prendre en compte dans le procédé de la coagulation. Pour chaque eau, il y a un intervalle de pH pour lequel la coagulation a lieu rapidement qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH s'étendent de 4 à 6 et de 5 à 7 respectivement (*Degrémont, 2005 ; Legube, 1996*). Dans certains cas, il est plus avantageux d'augmenter la quantité du coagulant pour abaisser le pH.

Influence des sels dissous :

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation

- > Modification de la plage de pH optimal.
- > Modification de la quantité de coagulant requis.
- > Modification de la quantité résiduelle de coagulant.

Influence de la température de l'eau :

L'influence de la température n'est pas bien définie mais il a été observé que lorsque l'eau est froide, les floccs se décantent plus difficilement. Car, la diminution de la température entraîne une augmentation de la viscosité. (*Kettab, 1992., et Rodier 1984*)

Influence du coagulant :

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation, même si les sels de fer et d'aluminium sont les coagulants les plus utilisés, il peut être plus avantageux de les remplacer par le sulfate ferrique. Ce dernier offre plusieurs intervalles de pH, de plus pour un même pH le sulfate ferrique est moins soluble que ces sels.

Influence du mélange :

Au cours de la coagulation-floculation, on procède au mélange des produits chimiques en deux étapes. Premièrement, on effectue un mélange rapide qui a pour but principal de diffuser les produits dans la totalité du volume d'eau à traiter. Deuxièmement, le mélange se fait plus lentement et a pour objectif de favoriser le contact entre les floes.

Influence de la turbidité :

La turbidité de l'eau est causée par la présence de particules assez grosses pouvant se décanter naturellement, la coagulation de ces particules est donc assez facile à réaliser en maintenant le pH dans sa plage optimale.

I.2.4. Les coagulants utilisés

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules colloïdales et pour produire un floe sont : (Degrémont, 1989)

- Le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$.
- L'aluminate de sodium $NaAlO_2$.
- Le chlorure d'aluminium $AlCl_3$.
- Le chlorure ferrique $FeCl_3$.
- Le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$.
- Le sulfate ferreux $FeSO_4$.
- Le sulfate de cuivre $CuSO_4$.
- La chaux $Ca(OH)_2$.

Pour attaquer la structure des particules colloïdales et favoriser la création d'un système moins stable susceptible d'être précipité, on utilise parfois un certain nombre de corps tels que :

- L'ozone O_3 .
- Les composés chlorés Cl_2 ou $ClONa$.
- Le permanganate de potassium $KMnO_4$.

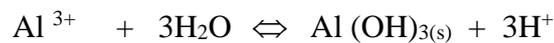
Attention, ces réactifs sont des oxydants et non pas des coagulants ; ils sont utilisés en préoxydation avant la coagulation-floculation

Le tableau 14 présente les principaux coagulants et leurs caractéristiques.

Tableau 14 : Principaux coagulants et leurs caractéristiques (*Degrémont, 2005*).

Coagulants Caractéristiques	Sulfate D'aluminium	WAC	PCBA	FeCl ₃	FeSO ₄ Cl
Aspect	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore jaune	Jaune	Incolore	Rouge brun	Rouge
Densité	1,3	1,2	marbré	1,43	brun
Teneur en Al ₂ O ₃	8,3% en poids	10% en poids	0,15M Al ³⁺	-	1,5
Teneur en Fe ³⁺	-	-	-	41% en poids	-
Formule chimique	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Al _n (OH) _m (SO ₄) _k Cl _{3n-m-2k}	Al _n (OH) _m Cl _{3n-m}	FeCl ₃ , 6H ₂ O	Fe SO ₄ Cl

Le sulfate d'aluminium réagit avec la molécule d'eau selon les réactions d'hydrolyse suivantes : (*Amirtharajah et Mills, 1982*).



Il résulte de ces réactions :

- Que l'hydrolyse libère des ions H⁺, et que l'addition de sels d'aluminium provoquera une acidification du milieu, qu'il sera parfois nécessaire de corriger pour maintenir le pH à une valeur optimale de coagulation.
- Que la concentration des divers ions produits par l'hydrolyse dépend étroitement du pH du milieu (*Dentel, 1991*)
- A pH < 4.5, l'ion Al³⁺ prédomine et il devient la seule forme d'aluminium existante à pH plus bas (pH < 3).
- Des formes monomériques cationiques solubles Al(OH)²⁺ et Al(OH)₂⁺ apparaissent dans le milieu de pH compris respectivement entre 3 à 6 et 4 à 6.5.
- Dans l'intervalle de pH 4.5 à 8, c'est la forme insoluble qui prédomine.
- Le radical anionique soluble Al(OH)₄⁻ prédomine à un pH de 8 à 10 (*Degrémont, 1990*).

I.2.5. Flocculation

Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact. C'est le phénomène de flocculation.

L'agglomération des colloïdes est favorisée soit par floculation péricinétique définie comme étant la différence de vitesse des particules appelé mouvement brownien soit par floculation orthocinétique qui est une agitation mécanique de l'eau (*Desjardins, 1997*)

I.2.6. Les flocculants utilisés

Les flocculants, appelés aussi adjuvants de floculation, sont destinés à favoriser l'agglomération des particules, constituées en floccs après coagulation, afin qu'elles précipitent. On distingue les flocculants d'après leur nature (minérale ou organique), leur origine (naturelle ou synthétique) ou le signe de leur charge électrique (anionique ou cationique) (*Desjardins, 1997*)

Les principaux flocculants sont :

- **La silice activée** : la silice activée est le premier flocculant utilisé, elle peut donner les meilleurs résultats lorsqu'elle est employée conjointement avec le sulfate d'aluminium. Elle est constituée d'une solution d'acide polysilicique $(H_2SiO_3)_4$ provenant de la polymérisation de l'acide silicique. Parmi les autres flocculants minéraux utilisés, on peut citer : certaines argiles, le blanc de Meudon ou le carbonate de calcium précipité et le sable fin.

- **Polymères organiques** : ce sont des molécules chimiques fabriquées à partir de produits naturels : les alginates (extraits d'algues), les amidons (extraits de graines végétales) et certains dérivés de la cellulose. Mais, leur utilisation dans le traitement des eaux destinées à la consommation fait l'objet de règlements sanitaires.

- **Polymères synthétiques** : on distingue les polyacrilamides (polymères anioniques) et les polyamines (polymères cationiques).

Les premiers sont utilisés à la fois dans la clarification des eaux et la déshydratation des boues, alors que les polyamines sont employés exclusivement dans la clarification.

Aucune règle ne permet de prévoir lequel des flocculants peut donner les meilleurs résultats, il est donc nécessaire de faire des essais au laboratoire. Dans le cas de la clarification des eaux, le choix est à faire entre un flocculant anionique et un flocculant cationique. Si le pH est neutre et en présence de grandes quantités de matières organiques, on expérimente les flocculants cationiques.

I.2.7. Mise en œuvre de la coagulation-floculation

La coagulation-floculation est utilisée dans la production d'eau potable. La coagulation améliore la qualité de l'eau en abaissant la teneur en composés organiques, en phosphore dissous, en fer et en particules en suspension et en diminuant la coloration de l'eau (*Braul et Leader, 2001*), et la floculation permet de s'attaquer au problème du faible diamètre

des colloïdes. La solution exploitée par la floculation est de provoquer, grâce à l'ajout de flocculants, une agglomération des particules colloïdales. Par la suite, cet agglomérat de colloïdes appelé floc dispose d'une densité et une taille suffisantes pour pouvoir décanter. Le flocculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit organique ou naturel, qui va jouer le rôle de colle entre les colloïdes (*Bihannic et al, 2003*).

Plusieurs paramètres doivent être pris en considération lors du dimensionnement d'un traitement de coagulation-floculation : la quantité des réactifs à ajouter, le temps d'agitation et la vitesse d'agitation du milieu réactionnel. Ces paramètres sont à déterminer en fonction de l'eau traitée mais dans ce domaine, il n'existe pas de règle ou de formule de dimensionnement : aussi ces valeurs ne peuvent être déterminées que de façon empirique et par des essais sur échantillons au laboratoire.

Dans la séparation liquide / solide par coagulation-floculation, le choix des coagulants et/ou flocculants 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 flocculants 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*)

I.2.8. Le jar-test

La détermination de ces grandeurs au laboratoire est réalisée par un appareil appelé banc de jar-test, il consiste en une rangée de béciers alignés sous un appareillage qui permet de les agiter tous à la même vitesse. Les différents béciers ayant reçu une dose différente de réactif et à la fin de l'expérience, on détermine quels sont les couples quantité de réactif / vitesse et temps d'agitation qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide, les floccs les plus gros et les mieux décanter. Concernant la vitesse d'agitation, on sait que la coagulation nécessite une vitesse d'agitation plutôt rapide afin de permettre la rencontre des colloïdes et des cations métalliques alors que la floculation une vitesse relativement faible afin de favoriser l'agrégation des colloïdes sans détruire les floccs déjà formés actif introduit (*Desjardins, 1997*)

I.3. Effet de la coagulation-floculation sur la matière organique

I.3.1. Effet de la coagulation-floculation sur la charge organique des eaux de Surface

De nombreux travaux de recherches ont été consacrés à l'étude de l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, soit à partir d'eaux brutes, soit à partir d'eaux reconstituées principalement avec des substances humiques et des colloïdes minéraux.

I.3.1.1. 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. 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*).

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 (*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 (*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 (*Lefebvre, 1990*).

I.3.2.Effet sur les composés organiques en solutions synthétiques

I.3.2.1.Etudes sur des 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 15).

D'autre part, les fonctions acides carboxyliques et OH- phénoliques des substances humiques semblent jouer un rôle dans le processus de coagulation (*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 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 15 : 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	Edzwald et al, 1977
SH Aquatiques	Sulfate d'aluminium	6	0.4 mgAl/mg SH	Kim et al, 1989
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	0.67 mgAl/mg SH	Angbo, 1989
Acides fulviques	Fer ferrique	5.5	1 mgFer/mg AF	Lefebvre, 1990
Acides fulviques	Aluminium et polychlorure	5 à 7	0.5 et 1 mgAl/mg SH	Van Benschoten et Edzwald, 1990
SH Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2mg Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O/mg SH	Guesbaya, 1998
Acide Humique	Sulfate d'aluminium	4 à 9	1 à 3 mg Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O/mg SH	Bacha et Achour, 2013

I.3.2.2 Etudes sur des substances non humiques

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.

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

Achour et Guesbaya (2006) 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 floes 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). L'élimination optimale est apparue à un pH= 7 pour le phénol et pour le catéchol.

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 (*Lefebvre et Legube, 1993*).

I.3.3. Influence de sels minéraux sur l'élimination de la matière organique

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 (*Jeckel, 1986; Achour et Guesbaya, 2006 ; Rezeg et Achour, 2005*). 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 (*Jekel, 1986*). D'autres ions tels que les bicarbonates et les phosphates auraient un effet inhibiteur. L'étude d'*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 (*Bacha et Achour, 2013*). Les rendements d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux et notamment des proportions relatives des éléments promoteurs et inhibiteurs.

I.4.l'influence de l'oxydation sur la coagulation-floculation

L'action du chlore, comme celle du bioxyde de chlore ou de l'ozone, conduit à une diminution des masses moléculaires de la matière organique aquatique (*Lefebvre et Legube, 1991*).

D'après Afoufou , une étude sur une eau de surface algérienne, l'eau de barrage d'Aïn Zada. a permis d'observer l'incidence de deux traitements oxydatifs utilisant le chlore ou le permanganate de potassium sur l'élimination de matières organiques par coagulation-floculation.

La préoxydation au chlore ou au KMnO_4 s'est avérée néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation – floculation. Elle induit une diminution des rendements d'élimination de la matière organique suite à la formation de divers composés organochlorés tels que les THM, difficilement éliminables par coagulation – floculation.

Les résultats ont montré également que le remplacement du chlore par le KMnO_4 induit une dégradation moins importante de l'abattement de la matière organique. L'utilisation du permanganate en préoxydation permet de baisser sensiblement la consommation finale en chlore de l'eau lors de la post-chloration. Le remplacement du chlore par le permanganate peut donc représenter une des solutions limitant la formation des composés organohalogénés potentiellement toxiques. (*Afoufou et Achour, 2003*).

Il n'est donc pas surprenant qu'une préoxydation inhibe la floculation de la matière organique puisque l'action oxydative du chlore sur les SH, par exemple, conduit à des produits chlorés ou non chlorés (THM, acides aromatiques ou aliphatiques,...) plus difficilement éliminables que les substances humiques dont ils dérivent. Cette inhibition peut se traduire par une diminution du pourcentage d'élimination du COT et par un déplacement de l'optimum de la dose de coagulant (*Lefebvre et Legube, 1991*).

La préchloration pourra ainsi induire un déplacement des optima de l'élimination des matières humiques vers des rapports massiques coagulant/SH plus élevés. Une augmentation de l'aluminium résiduel est aussi notée, indiquant des teneurs plus grandes en forme solubles de l'aluminium (*Afoufou et Achour, 2003*).

En utilisant plusieurs coagulants (sulfate d'alumine, chlorure ferrique et PCBA), *Thébault (1978)* montre également que les haloformes formés au cours de la chloration d'une eau de surface ne subissent qu'un faible abattement (10 à 20%) par floculation.

Pour la réduction des THM ou des organohalogénés d'une façon générale dans les eaux traitées, une des méthodes préconisées par l'EPA (Environmental Protection Agency) est l'optimisation de la clarification et notamment la floculation pour réduire au maximum les précurseurs organiques (*Dentel, 1991*).

La suppression de l'étape de préchloration pourrait permettre d'éliminer efficacement les substances humiques et limiter la formation des THM après post-chloration. (*Afoufou et Achour, 2001*).

I.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 la charge organique des eaux de surface 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.

CHAPITRE II

Procédure expérimentale de la coagulation- floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

Procédure expérimentale de la coagulation-floculation d'acides organiques en eaux de minéralisation variable

II.1.Introduction

Au cours de ce chapitre, nous nous proposons de décrire les différentes méthodes analytiques et expérimentales au cours de notre étude. Nous précisons la préparation des réactifs utilisés, leurs caractéristiques et les différents milieux de dilution (eau distillée, eaux souterraines et eau de surface), ainsi que les composés organiques choisis pour l'expérimentation seront identifiés.

Nous décrivons les méthodes de dosage essais de « jar –test » au sulfate d'aluminium, ainsi que les essais de combinaison de la chloration avec la coagulation-floculation.

II.2. Solutions et réactifs utilisés

II.2.1. Solutions des composés organiques

Toutes les expériences de coagulation- floculation ont été conduites sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques (Acide Salicylique, Acide pyroméllitique, phloroglucinol, Acide Gallique, Acide phtallique,) dans des eaux de minéralisations variable (eau distillée ,eau souterraine et eau de surface).

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise de 100 mg/l pour chaque composé que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau minéralisée, afin d'obtenir la concentration désirée .Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin de préparer des solutions étalons (pour l'eau distillée) et d'autre part les solutions synthétiques lors des essais.

L'introduction de tampon phosphate (ou autre) a été volontairement évitée afin de ne pas provoquer de réaction secondaire avec le coagulant lors de l'ajustement du pH. Des solutions ont été alors utilisées pour acidifier ou basifier le milieu tel que l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N et la soude (NaOH) 1 N.

II.2.1.1. Caractéristiques des composés organiques

Nous avons testé lors de notre étude des composés organiques simples représentés par l'acide pyroméllitique, Acide Salicylique, Acide Gallique ,phloroglucinol et l'acide phtallique.), et qui contiennent dans leur structure chimique des fonctions hydroxylées et carboxylées. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Les caractéristiques de ces composés ont déjà été présentées dans le chapitre 2 de la première partie de la thèse (Tableau5).

II.2.1.2. Milieux de dilution

a) Eau distillée

Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité variant entre 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH compris entre 4.92 et 5 .

b) Eau minérale

Les milieux aqueux minéralisés sont des eaux souterraines exemptes initialement de matière organique (eaux de forage Droh et forage camping-Biskra) .

c) Eau de surface

Les expérimentations ont été conduites sur une eau brute provenant du barrage Babar, Khenchela,.

Les caractéristiques physico-chimiques ont déjà été présentées dans le tableau 6 dans le chapitre 2 de la première partie.

II.2.1.3. Solution de coagulant (S.A)

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique : $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}]$ et de masse molaire égale à 666.6 g/mole.

Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée, cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

II.2.1.4. Solution de chlore

Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentrée que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais. Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/l est régulièrement vérifiée par la méthode iodométrique (*Rodier, 2005*) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 et N/1000 pour les faibles concentrations en chlore.

II.2.2.Méthodes d'analyse

II.2.2.1. Dosage des composés organiques testés

a) Spectrophotométrie

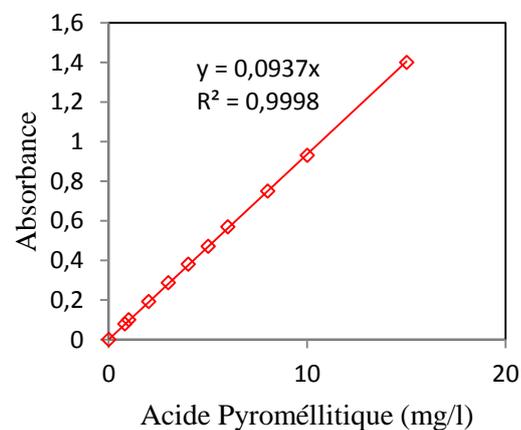
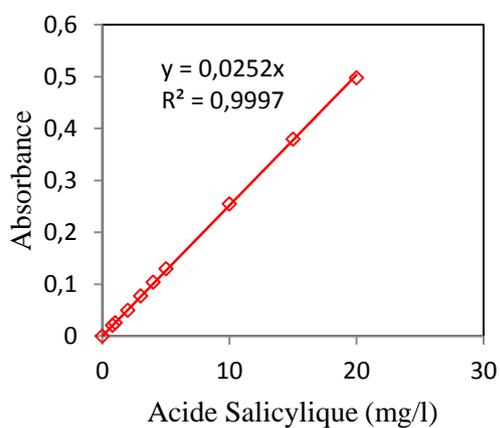
Le dosage des composés simples a été réalisé sur un spectrophotomètre de type « OPTIZEN 2120 UV/Visible » à différentes longueurs d'onde (Tableau 16).

Tableau 16 : Longueurs d'onde pour chaque composé organique.

Composé organique	Longueur d'onde λ (nm)
Acide Salicylique	295
Phloroglucinol	270
Acide pyroméllitique	220
Acide Gallique	254
Acide phtallique	235

b) Etalonnage

Pour les composés testés et pour tous les milieux de dilution, des solutions filles ont été préparées à partir des solutions mères et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux. L'étalonnage est refait avant chaque série d'essais. Les figures 30 et 31 représentent l'étalonnage des composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées.



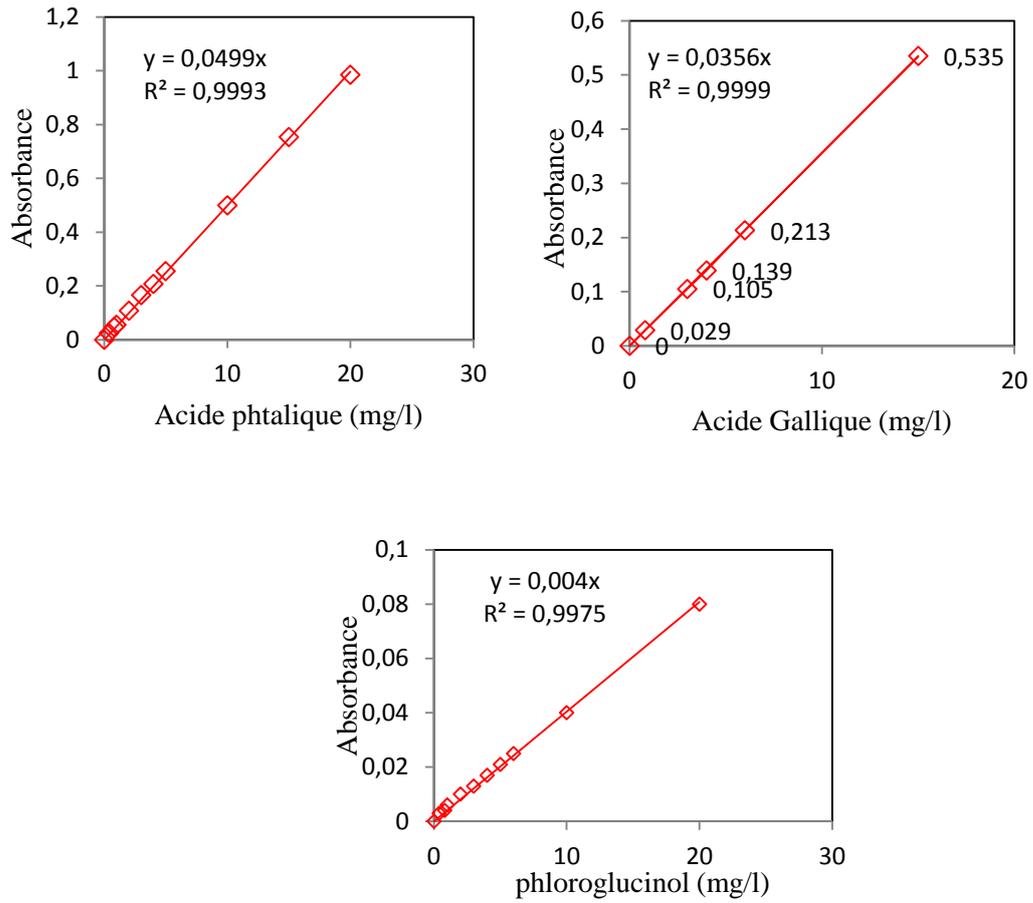
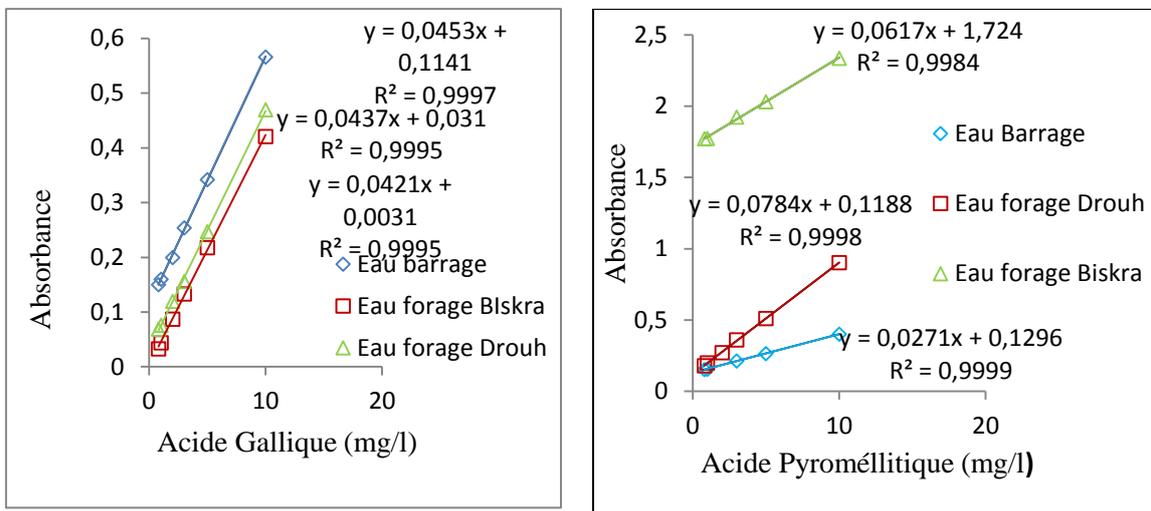


Figure 30: Etalonnage des composés organiques en eau distillée



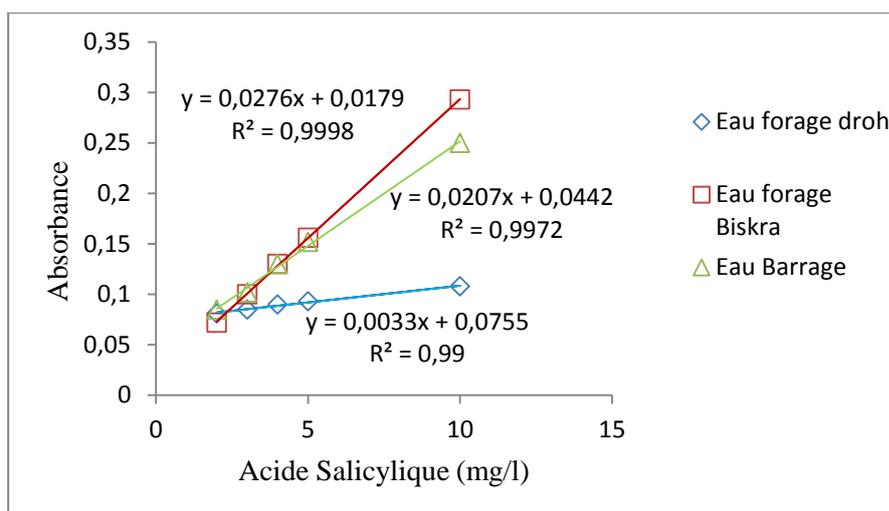


Figure 31 : Etalonnage des composés organiques en eau minéralisées

▪ En eau de surface

Pour déterminer la teneur en SH dans l'eau brute (eau de barrage Foug El Gherza) proposée pour nos essais, nous utilisons la méthode des ajouts dosés. Il faut tracer la courbe d'étalonnage des substances humiques ajoutées pour cette eau, en déterminant les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons (mg/l). Le dosage de SH s'effectue sur un spectrophotomètre de type « Spectrophotomètre Jenway 6405 UV/Vis » à la longueur d'onde $\lambda = 254$ nm.

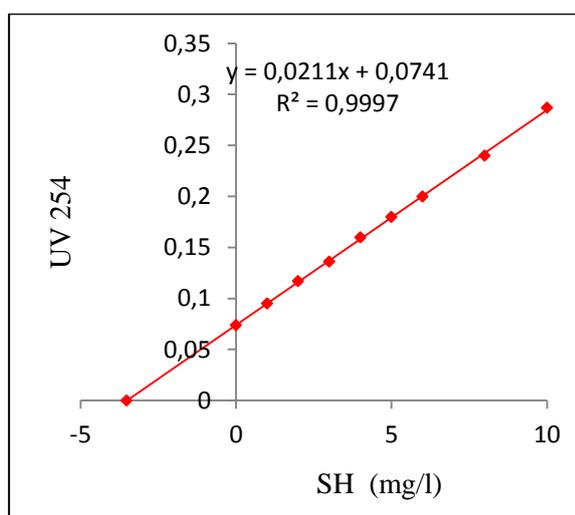


Figure 32 : corrélation entre teneurs en SH ajoutées et l'absorbance en UV à 254 nm.

II.2.3 Description des essais de jar-Test

II.2.3.1. Conditions d'agitation en eau distillée

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 (*Achour et Guesbaya, 2005 ; Rezeg, 2004, Hecini et Achour, 2008, khelili et Achour, 2010*) se rapportant à la coagulation- floculation de divers composés organiques.

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. Ce laps de temps permet aussi d'introduire le coagulant. Pour la phase d'agitation lente, l'étude réalisée par *Guesbaya (1998)* et *Rezeg (2004)* sur la coagulation-floculation de composés organiques, a montré que le meilleur floc est obtenu à 60tr/min pendant 30 min.

Nous avons (*khelili et Achour, 2010*) ainsi vérifié par un essai sur les SH ($C_0 = 5\text{mg/l}$, pH non ajusté) que le temps optimal d'agitation lente était bien de 30min. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 33

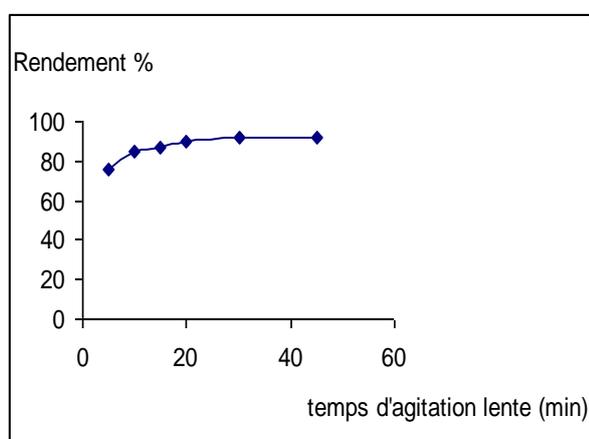


Figure 33: L'effet du temps de l'agitation lente sur la coagulation- floculation de SH (*khelili et Achour, 2010*).

De même, nous avons comparé, en eau distillée, l'abattement des composés organiques par les mesures d'absorbance après une demi-heure de décantation + filtration sur membrane, et par décantation seule de 3 heures. Nous distinguons que la première technique (la technique adoptée) a abouti aux meilleurs résultats. La figure 34 montre, à titre d'exemple, l'influence des deux techniques sur les pourcentages d'élimination des substances humiques en eau distillée.

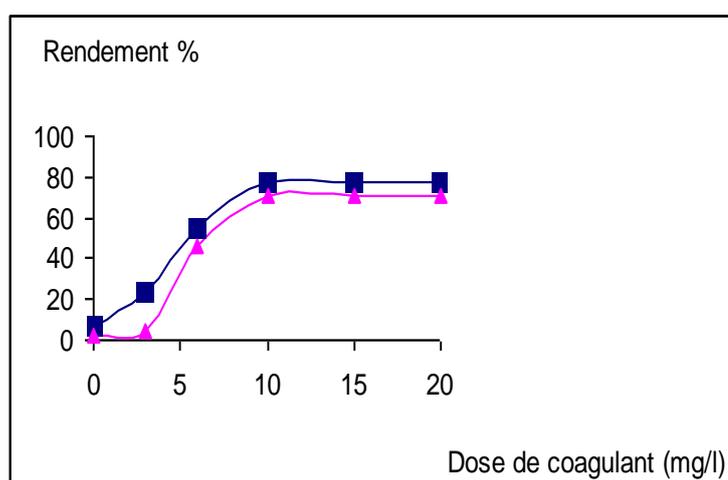


Figure 34 : Influence des conditions de décantation et de filtration sur l'élimination des substances humiques (5 mg/l)

(■) : Une demi-heure de décantation + filtration ; (▲) : après 3 heures de décantation
(*khelili et Ahour, 2010*)

II.2.3.2. Conditions des essais pour l'eau de surface

Afin d'observer le comportement des composés organiques précédemment parler dans un milieu aqueux de composition plus complexe une eau de surface contenant naturellement des substances minérales et organiques, des essais de jar-test en été réalisés sur l'eau de surface brute pour but de trouver les différentes conditions expérimentales des paramètres de l'essai de jar-test pour assurer la fiabilité de l'essai, temps de décantation, le temps d'agitation lente, la vitesse au temps d'agitation lente, par le procédé de coagulation –floculation .

a) la variation du temps de décantation

Au cours de cette phase de l'étude, nous avons commencé au premier temps par l'essai l'effet du coagulant avec un temps de décantation variable 30 min et 1h pour but de trouver les conditions de décantation qui correspondent au rendement % de l'élimination le plus élevé après les deux temps de décantation testés, et en poursuivant la lecture des micropolluants organiques et la turbidité, la variation de pH, et le TAC, et de tirer par la suite la dose optimale de coagulant. La figure 35 représente les résultats acquis de dose optimale et de temps de décantation .

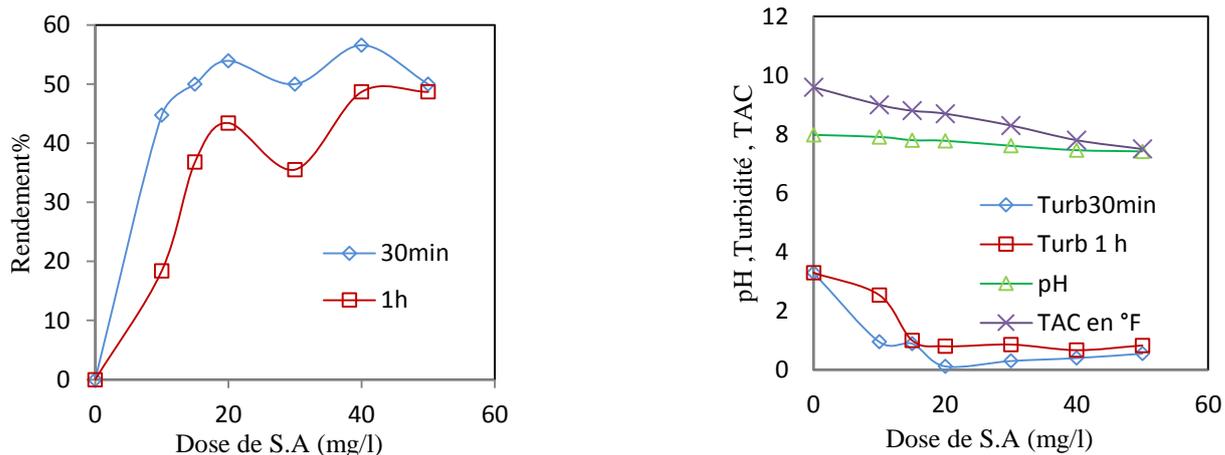


Figure 35 : Variation de la dose de coagulant avec la variation du temps de décantations

b) La variation de la vitesse lente

En suite, une autre essai de l'effet de la variation de la vitesse au temps d'agitation lente en utilisant la dose optimale de l'essais précédente, nous avons pour suivie le rendement de l'élimination des micropolluants organiques et la turbidité, la variation de pH, et le TAC, pour but de trouvé la valeur de la vitesse lent qui correspond au rendement le plus élevé de l'essai .

Les résultats obtenus sont représenté dans la figure 36 .

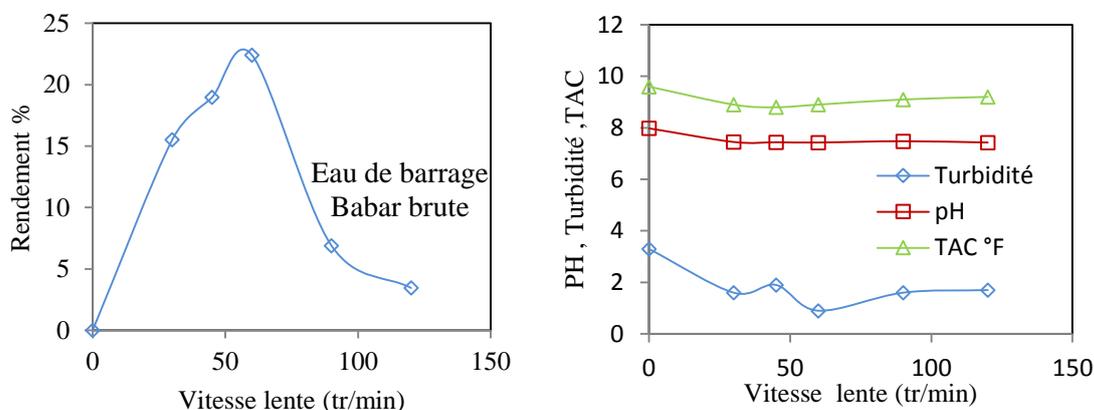


Figure 36 :la variation de la vitesse lente

c)Variation du temps d'agitation lente

Le troisième essai , essai de jar –test en utilisant la dose optimale de coagulant précédemment possédé pour l'effet de temps d'agitation lente ,en pour suivant la lecture des micropolluants organiques et la turbidité, la variation de pH, et le TAC, la figure 37 représente les résultats obtenu pour temps d'agitation lente adopté .

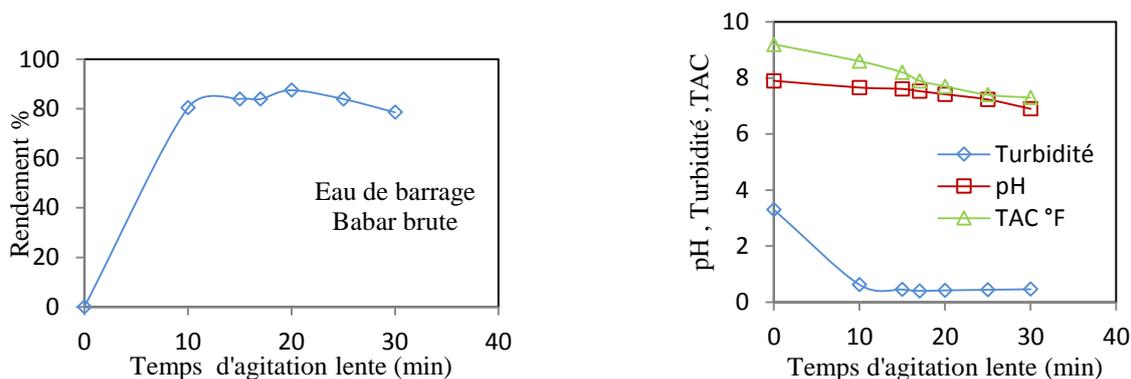


Figure 37 : la variation de temps d'agitation lente

Le tableau 17 récapitule les résultats obtenus pour les différentes conditions expérimentaux des paramètres de l'essai de jar-test pour l'eau de surface barrage babar kenchela .

Tableau 17 : Conditions expérimentales des essais de coagulation pour l'eau de surface

		Eau de barrage Babar Kenchela		
Résultat Adopté	Paramètres	Temps d'agitation lente (min)	la vitesse au temps d'agitation lente (tr/min)	Temps de décantation (min)
		Dose de coag optimale =20mg/l	17	60
	R%	83.93	22.41	50

II.2.3.3 Description des essais de coagulation réalisés

En tenant compte de l'influence de la dose de coagulant et du paramètre pH sur les rendements d'élimination des composés organiques, nos essais ont été conduits en premier temps en eau distillée et en second temps en eaux de minéralisations variables.

En eau distillée, Chacun des composés organiques (Acide Salicylique, Acide pyroméllitique, phloroglucinol, Acide Gallique, Acide phtallique) a été dissous dans cette eau puis coagulé à différentes teneurs en sulfate d'aluminium afin de déterminer les doses optimales de coagulant.

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer, chacun des composés organiques a été dissous à raison de (1 , 2 ,3, 4, 5 , et 10) mg / l d'eau distillée puis coagulés par des doses croissantes en sulfate d'aluminium .

L'influence de la minéralisation a été étudiée, dans un second temps, dans des solutions synthétiques pour les composés organiques (acide salicylique, acide pyroméllitique, acide

gallique) dissous à raison de (5 mg/l) en eaux minéralisées (eau de barrage, eau forage Drouh , et eau forage Biskra) puis coagulées avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

Les essais des eaux minéralisés sont réalisés avec un pH non ajusté (le pH de milieu naturel).

Le tableau 18 récapitule les conditions expérimentales pour tous les milieux de dilution.

Tableau 18 : Conditions expérimentales des essais de floculation des solutions des composés organiques pour tous les milieux de dilution

Composés organiques	Milieux de dilution	Paramètres		
		Concentration initiale C_0 (mg/l)	Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	pH
Acide salicylique	Eau distillée	1 à 10	0 à 1000	7
	Eau forage Drouh	5	0 à 150	7,20
	Eau forage Biskra		0 à 220	7,02
	Eau barrage babar(khenchela)		0 à 550	7,50
Acide pyroméllitique	Eau distillée	1 à 10	0 à 500	7
	Eau forage Drouh	5	0 à 200	7,20
	Eau forage Biskra		0 à 300	7,02
	Eau barrage babar(khenchela)		0 à 250	7,50
Acide gallique	Eau distillée	1 à 10	0 à 300	7
	Eau forage Drouh	5	0 à 200	7,20
	Eau forage Biskra		0 à 200	7,02
	Eau barrage babar(khenchela)		0 à 250	7,50
Acide phtalique	Eau distillée	1 à 10	0 à 1000	7
	Eau forage Drouh	/	/	/
	Eau forage Biskra		/	/
	Eau barrage babar(khenchela)		/	/
phloroglucinol	Eau distillée	1 à 5	0 à 500	7
	Eau forage Drouh	/	/	/
	Eau forage Biskra		/	/
	Eau barrage babar(khenchela)		/	/

Les rendements d'élimination sont ensuite évalués. Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui est exprimé

par:

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

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.

II.2.3.4. Description des essais de combinaison

L'effet de la combinaison de la coagulation-floculation puis de la chloration a été observé sur le comportement de (Acide salicylique, Acide pyromellitique, et acide gallique) en effectuant une post-chloration après coagulation-floculation.

- Afin d'observer l'effet de la coagulation- La détermination des doses optimales de coagulant ont été déterminées dans les différentes eaux testées (eau distillée, eaux souterraines et eau de barrage)
- floculation au sulfate d'aluminium sur le comportement des composés organiques en présence du chlore, nous avons réalisé des essais de coagulation-floculation des différentes eaux dopées par (Acide salicylique, Acide pyromellitique, et acide gallique) (5mg/l) en utilisant des doses optimales de coagulant pour chaque composé organique. Les solutions ainsi traitées ont ensuite été chlorées par des doses croissantes de chlore allant jusqu'à 20mg/l.

a) Description des essais de coagulation pour la combinaison

On a suivi le principe des essais de jar-test, toutes les expériences de coagulation-floculation ont été conduites sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques (Acide salicylique, Acide pyromellitique, et acide gallique) dans des eaux de minéralisation variable.

b) Description des essais de chloration

Nos essais sont réalisés sur des solutions synthétiques dopées par l'acide salicylique, l'acide pyromellitique et l'acide gallique ($C_0 = 5\text{mg/l}$) pour déterminer les demandes en chlore des acides organiques testés pour des temps de contact d'une heure et 24 heures.

Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré.

Le tableau (19) récapitule les conditions expérimentales adoptées au cours des essais de coagulation-floculation et chloration dans des milieux de minéralisation variable (eau distillée, eaux souterraines et eau de barrage)

Tableau 19 : Conditions expérimentales dans la combinaison des essais de coagulation-floculation et chloration en eau de minéralisation variable

Paramètres		Acide salicylique	Acide pyromélitique	Acide gallique
Concentration initiale C_0 (mg/l)		5	5	5
Dose de chlore		0 à 20	0 à 20	0 à 20
Temps de chloration		1h et 24h	1h et 24h	1h et 24h
Eau distillée	Dose de coagulant (mg/l)	0 à 500	0 à 180	0 à 150
	pH initial	7	7	7
Eau forage droh(Biskra)	Dose de coagulant (mg/l)	0 à 150	0 à 200	0 à 200
	pH initial	7,20	7,20	7,20
Eau forage Biskra	Dose de coagulant (mg/l)	0 à 220	0 à 300	0 à 200
	pH initial	7,02	7,02	7,02
Eau barrage Babar (khenchela)	Dose de coagulant (mg/l)	0 à 550	0 à 250	0 à 250
	pH initial	7,50	7,50	7,50

II.3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mettre la lumière sur le mode expérimental concernant notre étude ainsi que les appareils et les réactifs utilisés. Nous avons d'abord décrit la préparation des solutions nécessaires à nos essais ainsi que les principales méthodes analytiques. Les conditions expérimentales du Jar-Test ont également été présentées pour les essais en présence du sulfate d'aluminium. Le protocole expérimental permettant de montrer le comportement de trois

composés organiques au cours de la combinaison de la coagulation-floculation et la chloration. Les résultats et leurs interprétations sont présentés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE III

Coagulation-floculation d'acides organiques aromatiques en eaux de minéralisation variable

CHAPITRE IV

**Effet de la combinaison de la chloration et de la
coagulation en eaux de minéralisation variable**

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

De nombreux travaux sont consacrés à l'étude du devenir de la matière organique au cours des étapes du traitement des eaux. La coagulation-floculation présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau puisqu'elle peut éliminer, si elle est optimisée, aussi bien la pollution organique particulaire que dissoute. La chloration est aussi une étape importante puisqu'elle a pour but d'éliminer tout germe pathogène. Cependant, le chlore possède un pouvoir oxydant qui conduit à de nombreuses réactions avec les constituants de l'eau.

L'objectif de notre travail a été d'apprécier le comportement de cinq composés organiques aromatiques, l'acide salicylique, l'acide pyroméllitique, l'acide gallique, l'acide phtalique, et le phloroglucinol au cours des deux procédés, la chloration et la coagulation-floculation. Afin d'observer l'effet de la qualité des eaux, les cinq acides ont été dissous dans différentes eaux (eau distillée, deux eaux souterraines minéralisées et une eau de barrage).

Deux grandes parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie qui s'est intéressée à la chloration des acides organiques testés et la seconde à la coagulation-floculation et la combinaison floculation/chloration de ces mêmes acides.

Au cours de la première partie, la synthèse bibliographique a été plus axée sur la matière organique aquatique et sa réactivité avec le chlore mais a également mis en évidence que la chloration, en utilisant le chlore gazeux ou l'hypochlorite de sodium, est une méthode très populaire de désinfection de l'eau. Elle est efficace pour l'élimination des bactéries et des virus, mais surtout pour quelques types des microorganismes pathogènes. Cependant, la réactivité du chlore vis-à-vis de certains constituants minéraux et organiques de l'eau peut créer des réactions chimiques parasites. En particulier, la réaction du chlore avec la matière organique notamment de type humique peut aboutir à la formation de composés organohalogénés tels que les trihalométhanes qui peuvent être mutagènes et cancérigènes .et deux autres chapitres expérimentaux.

- La description de l'expérimentation et les résultats obtenus, leur exploitation et leur discussion ont été présentés en deux chapitres.

✓ Après avoir décrit les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la préparation des solutions et les méthodes analytiques au cours des essais de chloration, nous avons déterminé les principaux paramètres de qualité des eaux de dilution testées.

✓ Les essais de chloration par l'hypochlorite de sodium ont débuté par la détermination des demandes en chlore maximales (potentiels de consommation en chlore). Les valeurs obtenues sont apparues comme assez importantes mais intermédiaires entre les demandes en chlore par

Conclusion générale

des composés très réactifs tels que les phénols et des composés inertes comme la plupart des composés aliphatiques.

✓ Les résultats obtenus ont aussi mis en évidence que, quelque soit la variabilité des milieux de dilution, il y'a deux étapes pour la consommation en chlore par les cinq composés organiques en fonction de la variation du temps de contact, une étape rapide et une étape lente. L'influence de la minéralisation du milieu s'est traduite par des cinétiques plus rapides qu'en eau distillée.

✓ L'application de la chloration à des doses croissantes, le suivi des cinétiques de consommation et le suivi des absorbances UV a montré également que la chloration pouvait aboutir à des sous-produits variables qui pourraient être essentiellement des composés organochlorés aromatiques dans la première étape de la chloration.

Cependant, l'acide gallique, du fait des fonctions OH dans sa structure, est apparu le plus réactif dans tous les milieux de dilution.

Dans le cas particulier de l'acide salicylique, la chloration à des taux massiques croissants a abouti à une évolution de l'absorbance en UV mettant en évidence la formation de composés aromatiques organochlorés pour les faibles taux de chloration. Pour les forts taux de chloration, la dégradation de l'aromaticité est assez faible en générant probablement de faibles teneurs en composés organohalogénés aliphatiques comme les trihalométhanes.

D'une façon générale, la minéralisation des milieux de dilution de l'acide salicylique, acide pyroméllitique, acide gallique a augmenté les consommations en chlore par rapport à l'eau distillée. Dans le cas de l'eau de barrage, divers constituants de l'eau peuvent mener à des réactions compétitives avec la réaction chlore/ acide organique.

La seconde partie de la thèse, de même que la première partie, a débuté par une synthèse bibliographique portant sur différents aspects de la coagulation-floculation en insistant sur son effet sur l'élimination de différentes structures organiques et ses différents mécanismes. L'influence des traitements d'oxydation sur la coagulation-floculation des composés organiques notamment à fonctions acides carboxyliques et phénoliques a été évoquée.

- Les trois autres chapitres de cette seconde partie sont expérimentaux et ont concerné la présentation de la procédure expérimentale des essais de Jar Test au cours de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ainsi que sa combinaison avec la chloration. Les acides organiques cités au cours de la première partie ont été aussi testés dissous dans les mêmes eaux de dilution (eau distillée, eaux de forages de Biskra et eau du barrage Babar de

Conclusion générale

Khenchela). Les chapitres suivants ont permis de présenter et de discuter les résultats obtenus dans le cadre des essais de la coagulation –floculation seule puis combinée à la chloration.

✓ Au cours de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium, les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination des différents acides testés dépendait de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, conformément à la bibliographie, le phloroglucinol en eau distillée a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant à pH égal à 7 contrairement à l'acide pyromellitique qui est très bien éliminé à ce même pH.

✓ Nos résultats ont par ailleurs confirmé que les composés présentant deux fonctions acides en position ortho, comme c'est le cas de l'acide salicylique, seraient mieux éliminés que des composés aromatiques tels que le phénol ou le résorcinol.

✓ Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale des composés organiques par le sulfate d'aluminium dans le cas de l'effet de pH, est apparue pour des pH entre 4 à 7 pour l'acide phtalique, et de pH=7 pour l'acide pyromellitique et l'acide gallique, Pour l'acide salicylique, la valeur optimale est de pH = 5. Le pH optimal est inférieur au pKa des composés testés (acide salicylique, acide gallique, et acide phtalique).

✓ Les mécanismes prédominants seraient essentiellement des mécanismes de surface, représentés par une complexation avec les espèces hydrolysées cationiques ou anioniques de l'aluminium aboutissant à des formes organo-aluminiques solubles ou insolubles selon le pH des solutions et selon la structure du composé organique. Un autre mécanisme de surface consisterait en un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface des floccs, voire même une adsorption purement physique comme dans le cas du phloroglucinol.

✓ Les résultats présentés et leur discussion ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stoechiométrique composé organique /sulfate d'aluminium et ont montré que pour les cinq composés choisis, le dosage stoechiométrique existe à pH=7 .

✓ Par ailleurs, la minéralisation des eaux et plus généralement la qualité des eaux semblent influencer le dosage optimal du coagulant ainsi que les rendements d'élimination. . Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH⁻ à la surface de cet hydroxyde.

✓ La présence dans les eaux testées d'anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxyles.

Conclusion générale

Toutefois, la dureté assez importante des eaux naturelles testées peut contribuer à aux mécanismes d'élimination des acides salicylique, gallique, et pyroméllitique par complexation de ces cations avec le groupement COOH.

✓ Lorsque les solutions d'acides organiques subissent un traitement combiné floculation/Post chloration, les consommations en chlore finale restent importantes et augmentent avec la dose de chlore introduite. De plus, compte tenue de l'allure des courbes de l'évolution du rapport des absorbances UVfinale sur UV initiale, cette consommation semble continuer à augmenter dans le temps indiquant que les sous-produits formés pourraient être encore très réactifs.

✓ Ceci permet de supposer que le sulfate d'aluminium pourrait préalablement complexer les acides organiques en composés suffisamment réactifs en présence du chlore. La post-chloration aboutirait ainsi majoritairement, selon le dosage du chlore, à des composés à structures aromatiques complexes qui absorberaient encore dans l'UV.

✓ Dans le cas de la combinaison floculation/chloration en eaux minéralisées, les rendements d'élimination par le sulfate d'aluminium sont plus ou moins importants selon le composé mais la post-chloration aboutit dans tous les cas à une consommation en chlore importante, indiquant également la présence de phénomènes de complexation des composés organiques non seulement avec le coagulant mais aussi avec les différents éléments de la matrice minérale des eaux de dilution.

✓ Dans le cas de l'eau de barrage dopée par les acides organiques et floculée, la chloration en post traitement aboutit à une évolution similaire du chlore consommé, augmentant avec la dose de chlore introduit tout comme en eau distillée. L'évolution du chlore résiduel, selon les taux de chlore utilisés, peut aboutir à un décalage du break-point vers les valeurs inférieures du fait de l'élimination d'une partie de la matière organique qui peut être surtout sous forme humique.

✓ D'une façon générale, il est important de noter que, pour une eau chargée en matières organiques et notamment en SH, il est préférable de déplacer le point de chloration en aval de la phase de clarification afin de minimiser la réactivité de ces substances et la formation de composés toxiques.

✓ Toutefois, il est indispensable d'optimiser au préalable l'élimination des composés organiques à faible masse moléculaire tels que les acides organiques testés dans cette étude et qui pourraient fortement réagir en présence du chlore ou de tout autre oxydant dans la phase finale de désinfection.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

ABDELLATIF M., HELAL T., GHELLAI N.(2004), Caractérisation des eaux du barrage "hammam Boughrara" (Algérie nord occidentale) destinées à la consommation humaine et a l'irrigation, Gestion de l'eau, Ecotoxicologie et hydrobiologie, 260-270.

ABIVEN.(2004), Relations entre caractéristiques des matières organiques apportées, dynamique de leur décomposition et évolution de la stabilité structurale du sol. Diplôme de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Rennes, France.

ACHOUR S.(1992), La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger.

ACHOUR S., MOUSSAOUI K.(1993), Effet de la chloration sur quelques types d'eaux algériennes, Tribune de l'eau, N° 564/ 4, 31-34.

ACHOUR S.(2001), Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou, 231 p.

ACHOUR S., GUERGAZI S.(2002), Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, 15, 3, 649-668.

ACHOUR S., GUESBAYA N.(2005), coagulation – floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques , Larhyss Journal, 4,153-168.

ACHOUR S., GUESBAYA N.(2006) , Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, 5,171-178.

ACHOUR S., YUCEF L.(2009), Defluoridation of the Algerien north sahara waters by adsorption onto local bentonites, International Journal, of environmental studies, 66(2), 151- 165.

ACHOUR S., CHABBI F.(2014), Disinfection of drinking water-constraints and optimization perspectives in Algeria, Larhyss Journal, 19,193-212.

AIKEN G., MCKNIGHT D., ET WERSHAW R.(1985), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, Vol. 1, Ed.John Wiley, New York.

- ARNAUD P.(1983)**, Cours de chimie organique, 13^{ème} Edition, Ed Bordas, Paris
- AFOUFOU F., ACHOUR S.(2001)**, effet de la prechloration sur l'élimination des substances humiques par floculation, courrier du savoir – n°01, pp. 03-08.
- AFOUFOU F., ACHOUR S.(2003)**, application du procédé combine préoxydation-coagulation-post-chloration a l'eau de barrage d'aïn zada Sétif, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 02, pp 91-103.
- AMIRTHARAJAH A., MILLS K.M.(1982)**, Rapid-Mix design for mechanisms of alum coagulation, J. Am. Water. Wks. Ass., 74, 4, 210-216.
- BABCOCK D.B., SINGER P.C.(1979)** , Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 3, 149-152.
- BACHA N., ACHOUR S.(2013)**, Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/ acide pyromellitique en eau distillée, Larhyss Journal ,13, 109-123.
- BAZER-BACHI A.(1990)**, Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, Revue des sciences de l'eau, 3, 4, 377-397.
- BENOUFELLA F. (1989)**, Chloration de quelques acides aminés présents dans les eaux à potabiliser. Thèse de Magister en Chimie, U.S.T.H.B. Alger.
- BIHANNIC ISABELLE (IR.), EMMANUELLE MONTARGÈS-PELLETIER (CR.), FABIEN THOMAS (DR.), ALAIN THOMAS (CR). (2003)** ,Physicochimie des systèmes colloïdaux ; Agrégation ; 5p.
- BLACK A.P., SINGLEY J.E., WHITTLE G.P., MAULIDING J.S.(1963)**, Stoichiometry of coagulation of color causing organic compounds with ferric sulfate, J. Am. Water. Wks., 55, 10, 1347-1366.
- BLOCK J.C.(1982)**, Mécanismes d'inactivation des micro-organismes par les oxidants, TSM L'eau, 11, 521-524.
- BOURBIGOT M.M.(1996)**, La désinfection des eaux : Contraintes, contradictions, solutions, L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances, 195,24-26.
- BOTTERO J.Y., LARTIGES B.(1992)** , Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants /floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes, Mines et carrières-Industrie minérale- Les Techniques, 10, 37-43.
- BRAUL L., LEADER A.(2001)** , La qualité de l'eau, ça compte ; Coagulants chimiques pour étangs de ferme ; Administration du rétablissement agricole des Prairies (ARAP). Canada.5p.

- BUFFLE J., DELADOEY P.(1982)**, Analysis and characterization of natural organic matter in freshwaters (II), *Schweiz. Z. Hydrol.*, 44, 2, 363-391.
- BUITRON G., MORENO-ANDRALE I., BETANCUR J.M ., MORENO J.A. (2003)**, Biodégradation optimale d'effluents contaminés par des composés phénoliques en réacteurs Fed-batch séquentielle dans le cadre du projet Ecoli finance par le programme INCO de la communauté Européenne (Contrat ICA4-CT-2002-2012).
- CABANISS S.E., ZHOU Q., MAURICE P.A., CHIN Y P., AIKEN G.R. (2000)**, A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, *Environ Sci. Technol.*, 34,6, 1103-1109.
- CARDOT C .(1999)**, Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A .
- CHAMAYOU H., LEGROS JP.(1989)**, Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. PUF, Paris, 126 p.
- CHRISTMAN R.F., GHASSEMI M.(1966)**, Chemical nature of organic colors in water, *J. Am. Water. Wks. ass.*, 59, 6, 723-741.
- CHEVREUIL M., LETOLLE R., GRANIER L.(1989)**, Atmospheric pollution and fallout by PCBs and organochlorine pesticides (Ile-de-France) water Air and Soil pollution,43,73-83.
- CROUE J. PH.(1987)**, Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- DAVI M.L., GNUDI F.(1999)**, Phenolic compounds in surface water. *Wat. Res.* 33, 3213-3219.
- DAVET P.(1996)** , Vie microbienne du sol et production végétale. -éditions INRA – 380 pages.
- DEGREMONT .(1989)**, Mémento technique de l'eau, Ed. Degrémont, Paris.
- DEGREMONT .(1990)**, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} Ed. Degrémont, Paris
- DEGRÉMONT.(2005)**, Memento technique de l'eau, 10^{ème}Ed. Lavoisier, Paris. Tome 1, 131-145.
- Dentel S.K.(1991)**, Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ. Control.*, 21, 1, 41-135.
- DORE M.(1989)** , Chimie des oxydants- Traitement des eaux. Lavoisier, Paris.

- EDELIN M.F.(1992)**, Epuration physico –chimique des eaux , 2^{ème} édition , ed.Cebedoc.
- EL HAKMAOUI A., SAFI M.(2008)**, travaux dirigés de chimie organique descriptive, université Hassan II - Mohammedia faculté des sciences et techniques département de chimie ,Maroc .
- Gary,. et al .(1994)**, Proton and helium cyclotron anisotropy instability thresholds in the magnetosheath. Journal of Geophysical Research 99: doi: 10.1029/93JA03243. issn: 0148-0227.
- GENOUTDET .(2001)** , L'eau de robinet : de la source au verre. Extrait de dossier de bulletin de l'association médicale Kouzmine internationale.
- GUESBAYA N.(1998)**, Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- GUERGAZI S., ACHOUR S.(2013)**, Contribution à l'étude de la chloration des acides aminés dans des milieux de minéralisation variable. Effet des paramètres réactionnels. journal of hydrocarbons mines and environmental research, 4, 22-32.
- HARRAT N.(2013)** , Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider – Biskra.
- HECINI L.(2008)**, Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.
- HECINI L., ACHOUR S.(2008)**, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.
- HECINI L., ACHOUR S.(2010)** , Elimination du pyrogallol et du phloroglucinol par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation , Larhyss Journal, 08, 139-152.
- ISHIKAWA T., SATO T.(1984)**, Reaction of chlorine and bromine with humic substance, The science of the total environ, 54, 185-194.
- JECKEL M.(1986)**, Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.
- JULIEN F., GUEROUX B., MAZET M.(1994)**, Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, Wat. Res., 28, 12, 2567-2574.

JULIEN F., MAZET M.(1994), Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, Université de Poitiers, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, France.

KHELILI H., ACHOUR S.(2010), Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face a des polluants organiques aromatiques, Larhyss Journal,issn 1112 -3680 , 9, 99-110.

LABANOWSKI J.(2004), Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation, Thèse de doctorat de l'université de Limoges, France.

LE CLOIREC P.(1985), Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes.

LE CLOIREC C., EL MGHARI-TABIB M., MORVAN J., MARTIN G.(1983), Suivi de la qualité des eaux de dix unités de potabilisation. Evolution des composés azotés, Rapport Ministère de la santé-DRASS-Bretagne, France.

LEFEBVRE E.(1990), Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

LEFEBVRE E., LEGUBE B.(1993), Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.

LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P. DORE M.(1990), Etude sur les acides fulviques extrait d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, Rev. Sci. Eau., 3,4, 399-424.

LEGUBE, B.(1996), Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide Technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.

LEMARCHAND D.(1981), Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Docteur-Ingénieur, ENSCR, Rennes. France.

LEMARCHAND D., LECLOIREC P., GAID K., MARTIN G.(1982), Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech., 4,7, 297-310.

MARTIN B.(1995), La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.

- MERLET N.(1986)**, Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Poitiers, France.
- MERLET N., DE LAAT J., DORE M.(1982)**, Oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface – Incidence sur la production de composés organohalogénés, Rev. Sci. Eau, 1, 215-231.
- MICHEL M.(1993)**, Organisation de la sécurité des réseaux de distribution d'eau potable., La Houille blanche., 1, 38-42.
- MORRIS R.D., AUDET A.M., ANGELILLO I.F.(1992)**, Chlorination, chlorination by-products and cancer : A meta-analysis, Am. J. Public Health, 82, 7, 955-963.
- NARKIS N., REBHUN M.(1977)**, Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants, J. Am. Water Wks Ass., 69, 6, 325-328
- PATNAIK P.(1999)**, A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, Ed John Wiley and Sons, Inc. New York, 2nd Ed., 761-771.
- PACKHAM R.F., RATNAYAKA D.D.(1992)**, Water Clarification with aluminum coagulants, Water supply, 10, 4, 35-47.
- RAHNI M.(1994)**, Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- RAMADE F.(2000)**, Dictionnaire encyclopédique des pollutions, les polluants : de l'environnement à l'homme ISBN 2-84074-165-2, Ediscience international, Paris.
- RAV-ACHA CH., REBHUN M.(1992)**, Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment, Wat. Res., 26, 12, 1645-1654.
- REJSEK F.(2002)**, Analyse des eaux, Aspects Réglementaires Et Techniques. CRDP Aquitaine.
- REZEG A., ACHOUR S.(2004)**, Incidence des groupements fonctionnels acides dans les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, Séminaire International "L'Eau et le risque dans le contexte Saharien", 19 au 23 Novembre, Université de Laghouat.
- REZEG A., ACHOUR S.(2005)**, Elimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 04, 141-152, Biskra, Algérie.

- REZEG A., ACHOUR S.(2005)**, Incidence de la minéralisation des eaux dans l'élimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, Marrakech, le 14-17 Novembre.
- RIZET .(1984)**, Evolution de la qualité bactériologique d'une eau en cours de distribution, p 1-14.
- SANTE CANADA.(2006)** , Recommandations pour la qualité de l'eau potable. Document technique –les trihalométhanes, Santé Canada, 75 p, Ottawa, Ontario.
- SAUNIER B.(1976)**, La cinétique de la chloration au point de rupture. Application à l'élimination de l'ammoniaque des eaux potables et des eaux usées. L'eau et l'industrie, 8, 1-77.
- SEMMENS M.J.(1979)**, Organics removal by coagulation: A review and Research needs, J. Am. Water. Wks. Ass., 71, 10,588-603.
- SEMMENS M.J., AYERS K.(1985)**, Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, Water, Journal AWWA, 77, 5, 79-84.
- SEMMENS M.J.(1986)**, Influence of coagulation on removal of organics by granular activated carbon, Journal AWWA, 78, 8, 80-84.
- STEVENSON F.J., PICOLO A.(1982)**, Infrared spectra of Cu²⁺ Pb²⁺ and Ca²⁺ complexes of soil humic substances, GEODERMA, 27, 3, 195-208.
- TARDAT-HENRY M., BEAUDRY J.P.(1984)**, Chimie des eaux, Ed. le Griffon d'argile INC, Canada.
- THEBAULT P.(1978)**, Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de docteur-ingénieur. I.N.P.L.,Nancy,France.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L. (1983)**, Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- THURMAN E. M.(1985)**, Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters- Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.
- VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K. (1990)**, Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. II. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, Wat. Res., 24, 12, 1527-1535.

VAN BREEMEN AN., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN. (1979), The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 8, 771-780.

VAN HEEMST J. D. H., PEULVÉ S., DE LEEUW J. W., SICRE M. A., AND SALITO A.(1995), Algal polyphenolic resistant macromolecules in marine dissolved and particulate organic matter. In 17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian. 1995, eds. J. O. grimalt and C. Dorronsoro, 940-942. AIGOA, Donostia- S. Sebastian.

VIGOURET J.(1980) , Le potentiel Zéta et son application dans le traitement de l'eau potable, *T.S.M*, 3, 91-95.

WAIS MOSSA M.T., MAZET M.(1990), Adsorption d'acides humiques sur floes d'hydroxydes d'aluminium : Influence de la taille des floes et du sel d'aluminium, *Envir. Technology*, 12, 51-58.