

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Réf. :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en Sciences en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Sciences Hydrauliques

**Effet de la minéralisation des eaux naturelles sur
l'élimination de composés organiques et
métalliques par coagulation-floculation**

Présentée par :

AFOUFOU Fateh

Soutenue publiquement le : 27/04/2023.

Devant le jury composé de :

GUERGAZI Saâdia

ACHOUR Samia

OUAKOUAK Abdelkader

YAHIAOUI Khemissi

Professeur

Professeur

MCA

MCA

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Université de Biskra

Université de Biskra

Université d'El-Oued

Université d'El-Oued

"Celui qui a la prétention d'enseigner ne doit jamais cesser d'apprendre"

John Cotton Dana

REMERCIEMENTS

Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface "Larhyss", à l'Université Mohamed Khider de Biskra. J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur **Achour Bachir** et Madame le Professeur **Achour Samia** qui étaient respectivement directeur du laboratoire Larhyss et responsable de l'équipe "Qualité et traitement des eaux", pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien mes recherches dans le laboratoire.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame **Achour Samia**, Professeur à l'université de Biskra. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à mes travaux de recherche et l'entière confiance qu'elle m'a accordée. Elle n'a ménagé ni son temps ni sa peine et ni sa réflexion pour me guider tout au long de ma carrière scientifique. Elle restera pour moi un modèle de rigueur scientifique et un exemple d'intégrité.

Je tiens particulièrement à remercier Madame **Guergazi Saâdia**, Professeur à l'université de Biskra et directrice actuelle du laboratoire Larhyss pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de juger ce travail et de présider mon jury de thèse, malgré les nombreuses tâches qui lui incombent.

Je me dois de remercier, Monsieur **Yahiaoui Khemissi**, Maitre de conférences A, à l'université d'El-Oued, de me faire l'honneur de bien vouloir juger ce travail, je le prie d'accepter le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur **Ouakouak Abdelkader**, Maitre de conférences A, à l'université d'El-Oued, qui m'a fait l'honneur de participer au jury et pour l'intérêt qu'il manifeste pour l'examen de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Mes sincères remerciements vont aux membres de l'équipe "Qualité et traitement des eaux" du laboratoire Larhyss, plus particulièrement à Madame **Youcef Leila** et Madame **Ounoki Samira**, toutes deux Professeurs à l'université de Biskra, pour leur aide précieuse au cours de la réalisation de la partie expérimentale de ce travail.

A tous mes amis et collègues, en particulier Monsieur **Sekiou Fateh**, Maitre de conférences A, à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi pour toute l'aide, le soutien et les précieux conseils et encouragements.

A l'issue de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes parents et mon épouse, pour leur soutien et leur compréhension tout le long de ce travail, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour mener à bien cette thèse.

Résumé.

L'objectif de ce travail est de préciser l'impact des sels minéraux couramment présents dans les eaux sur l'efficacité de l'élimination des composés organiques (aniline et substances humiques) et métalliques (cadmium et fer) par floculation au sulfate d'aluminium. Basé sur les essais Jar-test, l'influence de différents paramètres réactionnels tels que la dose de coagulant, l'effet du pH, la concentration initiale des composés organiques et métalliques est testée. Concernant l'aniline, nos résultats en eau distillée montrent qu'elle présente des rendements d'élimination non négligeables, mais inférieurs à ceux des SH dans les mêmes conditions expérimentales. La stabilité des rendements d'élimination de l'aniline et des SH après la dose optimale est a priori conditionnée par les mécanismes de coagulation prédominants qui pourraient donner lieu à des formes solubles ou insolubles d'organoaluminium en fonction du pH de la solution. En eau distillée, l'aniline présente de meilleurs rendements d'élimination à des pH très acides. D'un autre côté, la dissolution de l'aniline dans une eau souterraine minéralisée ou l'ajout de sels minéraux n'améliore que légèrement la réaction et peut même entraîner une détérioration des efficacités pour des doses élevées de sels. Contrairement à l'aniline, les SH sont mieux éliminées dans l'eau minéralisée que dans l'eau distillée. En ce qui concerne les mécanismes qui peuvent être impliqués dans la floculation de l'aniline et des SH en présence de sels, nous suggérons qu'il peut y avoir une adsorption d'ions minéraux sur les floes d'hydroxyde ; ceci conduit à la création de nouveaux sites d'adsorption et/ou à la formation de complexes insolubles. En eau de surface, la présence d'une charge organique initiale entraîne une faible élimination de l'aniline, contrairement au SH qui sont bien éliminées. Les pourcentages d'élimination et les doses de coagulant nécessaires dépendent donc fortement de la nature des composés organiques testés et de leurs structures chimiques. En effet, la qualité des eaux de dilution et notamment leur matrice minérale peut également induire des mécanismes de coagulation-floculation en fonction du composé. Quant à l'utilisation des adjuvants (charbon actif, bentonite), elle semble être intéressante et conduit à une nette amélioration des rendements de floculation. Concernant la micropollution métallique, l'élimination du cadmium et du fer par floculation au sulfate d'aluminium donne des résultats appréciables et le pH semble être le paramètre le plus important. Pour le cadmium, l'ajout d'ions Mg^{2+} donne des résultats satisfaisants, contrairement aux ions Ca^{2+} qui peuvent se complexer au coagulant compétitivement au cadmium. Dans le cas du fer, l'ajout de sels de calcium, de magnésium et de sodium n'affecte que faiblement les rendements et peut même les détériorer pour des doses élevées de sels. Les principaux mécanismes d'élimination du cadmium et du fer seraient la précipitation des deux éléments sous forme d'hydroxyde ainsi que l'adsorption du métal sur les précipités formés. En ce qui concerne le cadmium, l'amélioration du rendement d'élimination apportée par l'utilisation de la bentonite en tant qu'adjuvant est appréciable mais une combinaison entre la précipitation à la chaux et la floculation au sulfate d'aluminium donne un meilleur rendement. Pour le fer, l'ajout de la bentonite, de même que l'utilisation du charbon actif en poudre, n'apporte pas une grande amélioration, même à fortes doses.

Mots clés : Coagulation-floculation, aniline, substances humiques, cadmium, fer, sels minéraux.

ملخص

الغرض من هذا العمل هو توضيح تأثير الأملاح المعدنية الموجودة عادة في الماء على كفاءة التخثير والترويب باستعمال كبريتات الألومنيوم لإزالة المركبات العضوية (الأنيلين والمواد الدبالية) والمعدنية (الكاديوم والحديد). اعتماداً على تجارب التخثير، تم اختبار تأثير معاملات تفاعل مختلفة، وهي جرعة المخثر وتأثير الأس الهيدروجيني والتركيز الأولي للمركبات العضوية والمعدنية. فيما يتعلق بالأنيلين، تظهر نتائجنا أن عملية تخثيره وترويبه لها عوائد إزالة مقبولة في الماء المقطر، ولكن أقل من العوائد المسجلة عند إزالة المواد الدبالية في نفس الظروف التجريبية. قد يكون ثبات مردود إزالة الأنيلين والمواد الدبالية بعد الجرعة المثلى عائداً إلى آليات التخثر السائدة في تلك الظروف التجريبية والتي يمكن أن تؤدي إلى أشكال من الألمنيوم العضوي القابلة أو غير القابلة للذوبان اعتماداً على الرقم الهيدروجيني للمحلول. في الماء المقطر، تكون إزالة الأنيلين فضلى عند درجات الحموضة المنخفضة للغاية. لا تؤدي إضافة الأملاح المعدنية للماء المقطر الذي أذيب فيه الأنيلين أو اتخاذ المياه الجوفية المعدنية كوسط لإذابته إلا إلى تحسن طفيف في مستويات إزالة الأنيلين، ويمكن أن تؤدي إلى تدهور هذه المستويات عندما تكون تراكيز الأملاح عالية في وسط الإذابة. على عكس الأنيلين، يتم إزالة المواد الدبالية في المياه المعدنية بشكل أفضل من الماء المقطر. فيما يتعلق بالآليات التي قد تحدث أثناء تلبد الأنيلين والمواد الدبالية في وجود الأملاح، يمكننا أن نقترح وجود امتزاز لأيونات المعدنية على كتل الهيدروكسيد؛ مما يؤدي إلى إنشاء مواقع امتصاص جديدة أو تكوين مجمعات غير قابلة للذوبان سريعة الترسيب. يؤدي وجود مادة عضوية أولية في المياه السطحية التي استعملناها كوسط إذابة للأنيلين إلى تقليل إزالة هذا الأخير، على عكس المواد الدبالية الذي يتم التخلص منه جيداً؛ وبالتالي، فإن النسب المئوية للإزالة وجرعات التخثر المطلوبة تعتمد بشدة على طبيعة المركبات العضوية التي تم اختبارها وكذلك تركيبها الكيميائي. إن نوعية المياه المستعملة كوسط إذابة وخاصة طبيعة الأملاح المعدنية الموجودة بها، تلعب دوراً مهماً في تحديد آليات تخثر وتلبد المركب المراد إزالته. أما بالنسبة لاستخدام المواد المساعدة (الكربون المنشط، البنتونيت، أو الجير)، فيبدو مثيراً للاهتمام ويؤدي إلى تحسن واضح في مردود التلبد. فيما يتعلق بالتلوث بالعناصر المعدنية الدقيقة، فإن التخلص من الكاديوم والحديد عن طريق التلبد بكبريتات الألومنيوم يعطي نتائج ملحوظة ويبدو أن الرقم الهيدروجيني هو العامل الأكثر أهمية. أوضحت دراسة تأثير الأملاح المعدنية على مستويات إزالة الكاديوم أن إضافة أيونات المغنيزيوم تعطي نتائج مرضية على عكس أيونات الكالسيوم التي يمكن أن ترتبط مع مادة التخثر بشكل تنافسي مع الكاديوم مما يضعف من نسب إزالة هذا الأخير. بالنسبة للحديد، فإن إضافة أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم والصوديوم لها تأثير ضئيل على نسب إزالته وقد تؤدي إضافة هذه الأملاح بكميات كبيرة إلى انخفاض فعالية التخثير في إزالة الحديد. تتمثل الآليات الرئيسية للتخلص من الكاديوم والحديد في ترسيب العنصرين على شكل هيدروكسيد وكذلك امتصاص المعدن على الرواسب المتكونة أثناء عملية التخثير. في حالة الكاديوم، يكون التحسن في كفاءة إزالة الكاديوم الناتج عن استخدام البنتونيت كمادة مساعدة أمراً جلياً، ولكن الجمع بين الترسيب مع الجير والتلبد مع كبريتات الألومنيوم يعطي أداءً أفضل. بالنسبة للحديد، فإن إضافة البنتونيت، وكذلك استخدام مسحوق الكربون المنشط، لا يجلبان تحسناً كبيراً في مناسيب الإزالة، حتى في حالة استعمال جرعات عالية منهما.

الكلمات المفتاحية: التخثر والتلبد، الأنيلين، المواد الدبالية، الكاديوم، الحديد، الأملاح المعدنية.

Abstract.

The objective of this work is to precise the impact of the mineral salts commonly present in waters on the efficiency of the elimination of organic compounds (aniline and humic substances) and metallic compounds (cadmium and iron) by flocculation with aluminium sulphate. Based on the Jar-test experiments, the influence of different reaction parameters such as coagulant dose, pH effect, initial concentration of organic and metal compounds is tested. Under the same experimental conditions, the tests carried out in distilled water show that the removal yields of aniline are low and lower than those of HS. The stability of the elimination efficiencies of aniline and HS after the optimal dose is a priori conditioned by the predominant coagulation mechanisms which could give rise to soluble or insoluble forms of organoaluminium depending on the pH of the solution. In distilled water, aniline has better removal efficiencies. Dissolving aniline in mineralised groundwater or adding mineral salts only slightly improves the reaction and may even lead to deterioration in efficiencies for high doses of salts. In contrast to aniline, HS are better removed in mineralised water than in distilled water. With regard to the mechanisms that may be involved in the flocculation of aniline and HS in the presence of salts, we suggest that there may be adsorption of mineral ions onto the hydroxide flocs; this leads to the creation of new adsorption sites and/or the formation of insoluble complexes. In surface water, the presence of an initial organic load results in low aniline removal, while HS is well removed. The removal percentages and coagulant doses required are therefore highly dependent on the nature of the organic compounds tested and their chemical structures. Indeed, the quality of the dilution waters and in particular its mineral matrix can also induce coagulation-flocculation mechanisms depending on the compound. As for the use of additives (activated carbon, bentonite), it seems to be interesting and leads to a clear improvement in flocculation yields. Concerning metallic micropollution, the removal of cadmium and iron by flocculation with aluminium sulphate gives appreciable results and the pH seems to be the most important parameter. For cadmium, the addition of Mg^{2+} ions gives satisfactory results, unlike Ca^{2+} ions which complex with coagulant in competition with cadmium and give only low yields. For iron, the addition of calcium, magnesium and sodium salts only slightly affects the yields and can even deteriorate them for high doses of salts. The main removal mechanisms for cadmium and iron are precipitation as hydroxides by increasing the pH and adsorption onto the precipitates formed. In the case of cadmium, the improvement in removal efficiency brought about by the use of bentonite as an adjuvant is appreciable but will remain moderate compared to the improvement due to the combination of precipitation by lime and flocculation by aluminium sulphate. For iron, the bentonite addition, as well as the use of powdered activated carbon, does not bring much improvement, even at high doses.

Key words: Coagulation-flocculation, aniline, humic substances, cadmium, iron, mineral salts.

Dédicaces.

Remerciements.

Résumé.

Liste des figures.

Liste des Tableaux.

Introduction générale.....1

Première partie : Etude bibliographique.

Chapitre 1 : Caractérisation et pollution des eaux naturelles.

I.1. Introduction.....6

I.2. Types des eaux naturelles.....7

I.2.1. Eaux souterraines.....8

I.2.1.1. Origine..... 9

I.2.1.2. Caractéristiques générales.....9

I.2.1.3. Potabilité.....10

I.2.2. Eaux superficielles.....11

I.2.2.1. Origine.....11

I.2.2.2. Caractéristiques générales.....11

I.2.2.3. Potabilité des eaux de surface.....11

I.3. La composition des eaux naturelles et leur pollution.....12

I.4. Paramètres de qualité et potabilité.....14

I.4.1. Définition d'une eau potable.....14

I.4.2. Paramètres organoleptiques et physiques.....14

I.4.3. Paramètres physico-chimiques.....16

I.4.4. Paramètres organiques.....18

I.4.5. Les paramètres indésirables et toxiques.....20

I.4.6. Paramètres biologiques.....20

I.4.7. Normes de potabilité d'une eau destinée à la consommation humaine.....22

I.4.7.1. Normes de l'OMS sur l'eau potable.....23

I.4.7.2. Normes Algériennes.....25

I.5. Conclusion.....27

Chapitre II : La matière organique des eaux de surface et son élimination par floculation.

II.1. Introduction29

II.2. Les grandes classes organiques des eaux de surface.....	30
II.2.1. Charges organiques totales des eaux de surface.....	30
II.2.2. Classification globale des substances organiques des eaux de surface.....	31
II.2.2.1. Les substances humiques.....	32
II.2.2.2. Les substances non humiques.....	35
II.2.3. Présence dans les eaux et caractéristiques globales des amines aromatiques.....	39
II.2.3.1. Propriétés chimiques et pollution par les amines aromatiques.....	39
II.2.3.2. Cas particulier de l'aniline dans les eaux.....	41
II.3. Evolution de la matière organique au cours de traitements physico-chimiques.....	43
II.3.1. L'adsorption.....	43
II.3.2. Les procédés membranaires.....	44
II.3.3. L'oxydation et l'oxydation avancée.....	44
II.3.3.1. Oxydation.....	44
II.3.3.2. Oxydation avancée.....	45
II.3.4. La coagulation-floculation.....	46
II.4. Etude particulière de l'effet de la floculation sur les polluants organiques.....	46
II.4.1. Rappels sur les principes généraux de la floculation.....	46
II.4.1.1. Définitions et généralités sur le procédé.....	46
II.4.1.2. Mécanisme de déstabilisation et réactions d'hydrolyse du coagulant.....	49
II.4.1.3. Facteurs influençant la coagulation.....	51
II.4.2. Synthèse de travaux sur l'élimination de composés organiques par la floculation.....	54
II.4.2.1. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée.....	54
II.4.2.2. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eaux minéralisées.....	59
II.5. Conclusion.....	61
Chapitre III : La micropollution métallique des eaux naturelles et procédés d'élimination.	
III.1. Introduction.....	62
III.2. Généralités sur les micropolluants métalliques.....	63
III.2.1. Définition des métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM)	63
III.2.2. Classification des éléments traces métalliques.....	64
III.3. Les principaux micropolluants métalliques.....	64
III.3.1. Caractéristiques globales des micropolluants métalliques.....	65
III.3.2. Origine de la micropollution métallique dans les eaux naturelles.....	66
III.3.2.1. Origines naturelles.....	66
III.3.2.2. Origines anthropiques.....	67
III.3.3. Toxicité de principaux polluants métalliques.....	68

III.3.3.1. Notion de toxicité.....	69
III.3.3.2. Toxicité de quelques polluants métalliques.....	69
III.4. Pollution par le fer et le cadmium et leurs caractéristiques.....	75
III.4.1. Le fer.....	76
III.4.1.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	76
III.4.1.2. Teneurs dans les eaux.....	78
III.4.1.3. Procédés d'élimination.....	80
III.4.2. Le cadmium.....	83
III.4.1.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	83
III.4.1.2. Teneurs dans les eaux.....	85
III.4.1.3. Procédés d'élimination.....	87
III.5. Effet de la coagulation-floculation sur le fer et le cadmium dans les eaux.....	94
III.6. Conclusion	97

Deuxième partie : Etude expérimentale.

Chapitre 1 : Procédure expérimentale.

I.1. Introduction.....	98
I.2. Préparation des solutions.....	98
I.2.1. Solutions des composés organiques et métalliques utilisés.....	98
I.2.1.1. L'aniline.....	98
I.2.1.2. Les substances humiques.....	99
I.2.1.3. Le Cadmium.....	99
I.2.1.4. Le Fer.....	99
I.2.2. Solution de coagulant	99
I.2.3. Solutions de sels minéraux.....	100
I.2.4. Solutions d'oxydants.....	100
I.2.5. Les adjuvants de floculation utilisés.....	100
I.2.5.1. Charbon actif.....	100
I.2.5.2. Bentonite.....	100
I.2.5.3. La chaux.....	100
I.2.6. Milieux de dilution.....	101
I.3. Techniques analytiques	103
I.3.1. Spectrophotométrie	103
I.3.2. Dosage du cadmium.....	104
I.3.3. Dosage du fer.....	105
I.3.4. Dosage des paramètres physico-chimiques des eau.....	105

I.4. Description des essais.....	106
I.4.1. Description des essais de floculation "JAR-TEST".....	106
I.4.2. Description des essais de la combinaison de la floculation avec des procédés physico-chimiques.....	106
I.4.2.1. Effet des adjuvants de la floculation sur les rendements d'élimination.....	106
I.5. Conclusion	107
Chapitre II : Incidence De la floculation sur l'Élimination de l'aniline. Comparaison avec les substances humiques.	
II.1. Introduction.....	108
II.2. Résultats et discussion des essais en solutions synthétiques d'eau distillée.....	109
II.2.1. Influence de la dose de coagulant.....	109
II.2.2. Influence du pH sur la floculation.....	110
II.2.3. Influence de la concentration initiale.....	111
II.3. Influence de la minéralisation des eaux sur la floculation de l'aniline et les SH.....	112
II.3.1. Influence de sels minéraux spécifiques sur la floculation de l'aniline et les SH.....	112
II.3.2. Élimination de l'aniline et des SH en eaux minéralisées.....	116
II.3.3. Élimination de l'aniline et des SH en eau de surface.....	118
II.3.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de barrage Foug El-Gherza.....	118
II.3.3.2. Essai de jar-Test sur l'eau brute.....	119
II.3.3.3. Essai de Jar-Test sur l'eau de barrage dopée en composés organiques.....	119
II.4. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination de l'aniline et les SH.....	120
II.4.1. La bentonite.....	120
II.4.1.1. Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.....	120
II.4.1.2. Effet de l'ajout de la bentonite avec le coagulant sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.....	122
II.4.2. Le Charbon actif.....	123
II.4.2.1. Effet de l'ajout du charbon actif en poudre et en grains à l'étape de floculation sur l'élimination d'aniline et des SH en eau distillée.....	123
II.4.2.2. Effet de l'ajout du charbon actif en poudre avec le coagulant sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.....	124
II.5. Conclusion.....	125
Chapitre III : Incidence de la floculation sur l'élimination du cadmium et du fer.	
III.1. Introduction.....	127

III.2. Le Cadmium.....	127
III.2.1. Résultats et discussion des essais en solutions synthétiques d'eau distillée.....	127
III.2.1.1. Effet de la dose de coagulant.....	127
III.2.1.2. Effet de la concentration initiale.....	128
III.2.1.3. Effet du pH.....	131
III.2.2. Discussion des résultats d'essais en solutions synthétiques d'eau distillée.....	131
III.2.3. Effet de sels minéraux spécifiques sur les rendements de coagulation-floculation du cadmium.....	132
III.2.4. Elimination du cadmium en eaux souterraines.....	134
III.2.5. Elimination du cadmium en eaux de surface.....	137
III.2.6. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination du cadmium.....	138
III.2.6.1 Effet de la chaux sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium	138
III.2.6.2. Effet de la bentonite sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.....	140
III.3. Le Fer.....	142
III.3.1. Effet de la dose de coagulant.....	142
III.3.2. Effet de la concentration initiale	143
III.3.3. Effet du pH.....	145
III.3.4. Discussion des résultats d'essais en solutions synthétiques d'eau distillée.....	146
III.3.5 Effet de sels minéraux sur la coagulation-floculation du fer.....	147
III.3.6. Elimination du fer en eaux souterraines.....	149
III.3.7. Elimination du fer en eaux de surface.....	150
III.3.8. Discussion des résultats en eaux minéralisées.....	151
III.3.9. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination du fer.....	153
III.4. Conclusion.....	155
Conclusion générale	157
Références bibliographiques	163

LISTE DES FIGURES

N°	Intitulé	Page
Figure 01	La part d'eau douce sur Terre.	07
Figure 02	Disponibilité en eau douce à travers le monde.	08
Figure 03	Classification et propriétés générales des substances humiques.	34
Figure 04	Fabrication de l'aniline à partir du benzène en deux étapes.	42
Figure 05	Représentation de l'aniline en Model 3D.	42
Figure 06	Représentation schématique de la double couche d'une particule colloïdale.	48
Figure 07	Diagramme de solubilité de l'aluminium en fonction du pH.	49
Figure 08	Représentation schématique de la compression de la couche diffuse.	50
Figure 09	Coagulation par neutralisation de charges.	50
Figure 10	Emprisonnement des particules dans un précipité.	51
Figure 11	Adsorption et pontage interparticulaire.	51
Figure 12	Distribution des différents classes A, B et intermédiaire dans le tableau périodique des éléments.	65
Figure 13	Les pompiers déversent 4650 tonnes de neutralisants, fabriqués à partir de chlorure d'aluminium dissous, de charbon actif, et de chaux vive dans une station d'eau près de la rivière Longjiang dans le sud de la Chine, pour atténuer la pollution au cadmium.	72
Figure 14	Ruisseau acide minier chargé en arsenic et autres métaux	72
Figure 15	a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire.	73
Figure 16	Formes d'existence du fer dans l'eau.	78
Figure 17	Cascade d'aération de la station de traitement d'eau Potable de Koudiat Medouar.	80
Figure 18	Diagramme de spéciation du cadmium établi pour une concentration totale de $3 \cdot 10^{-3}$ M à 25°C et à force ionique nulle.	85
Figure 19	Courbes d'étalonnage des substances humiques dans des milieux de minéralisations différentes.	103
Figure 20	Courbes d'étalonnage de l'aniline dans des milieux de minéralisations différentes.	104
Figure 21	Courbe d'étalonnage de l'électrode du cadmium.	105
Figure 22	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de l'aniline et des SH en eau distillée, [Aniline] = [SH] = 5 mg/l.	109
Figure 23	Influence du pH sur les rendements d'élimination de l'aniline et des SH en eau distillée, [Aniline] = [SH] = 5 mg/l.	110
Figure 24	Rendements d'élimination des SH à différentes concentrations en fonction de la dose de coagulant.	111
Figure 25	Rendements d'élimination des SH à différentes concentrations en fonction de la dose de coagulant.	112

Figure 26	Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	113
Figure 27	Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	114
Figure 28	Influence du pH sur l'élimination de l'aniline en présence de sels minéraux en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	115
Figure 29	Influence du pH sur l'élimination des SH en présence de sels minéraux en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	115
Figure 30	Rendements d'élimination de l'aniline et des SH en fonction de la dose de coagulant en eaux minéralisées, [SH] = 5 mg/l, [Aniline] = 5 mg/l.	116
Figure 31	Corrélation entre teneurs en SH ajoutées et Absorbance en UV 254 nm.	119
Figure 32	Essai de jar-test de l'eau de barrage Foug El-Gherza.	119
Figure 33	Essais de jar-test de l'eau du barrage Foug El-Gherza dopée en aniline [aniline] = 10 mg/l.	120
Figure 34	Essais de jar-test de l'eau du barrage Foug El-Gherza dopée en SH [SH] = 10 mg/l.	120
Figure 35	Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	121
Figure 36	Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	121
Figure 37	Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	122
Figure 38	Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	122
Figure 39	Effet de l'ajout de la bentonite sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	122
Figure 40	Effet de l'ajout de la bentonite sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	123
Figure 41	Effet de l'ajout du charbon actif à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	123
Figure 42	Effet de l'ajout du charbon actif à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée. [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	124
Figure 43	Effet de l'ajout du charbon actif en poudre sur l'élimination de l'aniline en eau distillée. [Aniline] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 50 mg/l.	124
Figure 44	Effet de l'ajout du charbon actif en poudre sur l'élimination des SH en eau distillée. [SH] = 5 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 10 mg/l.	124
Figure 45	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	128
Figure 46	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose du coagulant en eau distillée, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	128
Figure 47	Variation du rendement d'élimination en fonction de la dose du coagulant en eau distillée.	130

Figure 48	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium en eau distillée.	130
Figure 49	Variation de la dose optimale de coagulant en fonction de la dose initiale du cadmium en eau distillée.	130
Figure 50	Variation du rendement d'élimination en fonction du pH en eau distillée [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	131
Figure 51	Variation du cadmium résiduel en fonction du pH en eau distillée [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	131
Figure 52	Diagramme de spéciation du cadmium pour une concentration [Cd ²⁺] = 20 mg/l à 25°C.	132
Figure 53	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose des sels en eau distillée, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	134
Figure 54	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose des sels en eau distillée, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	134
Figure 55	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	136
Figure 56	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	136
Figure 57	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	138
Figure 58	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	138
Figure 59	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l.	139
Figure 60	Variation du rendement d'élimination en fonction de la dose de chaux en eau distillée, pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l.	139
Figure 61	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de bentonite en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant. [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	141
Figure 62	Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de bentonite en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant. [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 15 mg/l, [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	141
Figure 63	Variation du fer résiduel en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. [Fe ²⁺] = 2 mg/l.	142
Figure 64	Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. [Fe ²⁺] = 2 mg/l.	143
Figure 65	Influence de la dose du coagulant sur l'élimination du fer à des concentrations variables en eau distillée.	143
Figure 66	Variation de la dose optimale de coagulant en fonction de la dose initiale de fer en eau distillée.	144
Figure 67	Influence du pH sur l'élimination du fer par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée. [Fe ²⁺] = 2 mg/l, [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 5 mg/l.	145

Figure 68	Variation du fer résiduel en fonction du pH en eau distillée. $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.	145
Figure 69	Diagramme de spéciation du fer pour une concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$ à 25°C .	146
Figure 70	Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination du fer par coagulation-floculation $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.	147
Figure 71	Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose de coagulant en eaux minéralisées ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.	150
Figure 72	Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose de coagulant en eau de surface ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.	151
Figure 73	Diagramme de stabilité du fer.	152
Figure 74	Solubilité du fer en fonction du pH dans une eau d'alcalinité moyenne.	153
Figure 75	Effet de la bentonite sur les rendements d'élimination du fer par coagulation-floculation ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.	154
Figure 76	Effet du charbon actif sur les rendements d'élimination du fer par coagulation-floculation ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.	155

LISTE DES TABLEAUX

N°	Intitulé	Page
Tableau 01	Les principales caractéristiques d'eaux souterraines.	10
Tableau 02	Principales caractéristiques d'eaux de surface.	12
Tableau 03	Relation entre la minéralisation et la conductivité électrique.	17
Tableau 04	Les principales infections humaines transmissibles par l'eau.	21
Tableau 05	Paramètres organoleptiques avec valeurs indicatives.	23
Tableau 06	Normes de l'OMS pour les paramètres chimiques de qualité des eaux potables.	24
Tableau 07	Paramètres avec valeurs indicatives (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 04 mars 2014).	25
Tableau 08	Paramètres avec valeurs limites (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 04 mars 2014).	26
Tableau 09	Paramètres microbiologiques (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 04 mars 2014).	27
Tableau 10	Teneurs en matières organiques dans quelques eaux de surface algériennes.	31
Tableau 11	Liste des principaux constituants de la MO.	32
Tableau 12	Composition élémentaire des SH, AH, et AF.	34
Tableau 13	Principales familles de micropolluants organiques dans les eaux superficielles.	38
Tableau 14	Principales réactions d'hydrolyse de l'aluminium.	49
Tableau 15	Récapitulation de la stoechiométrie d'élimination de SH par coagulation-floculation.	55
Tableau 16	Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM, d'après le rapport de Miquel (2001).	67
Tableau 17	Sources industrielle et agricole des métaux présents dans l'environnement.	68
Tableau 18	Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces.	70
Tableau 19	Propriétés physico-chimiques du fer.	77
Tableau 20	Teneurs en fer dans quelques eaux des nappes albiennes du Sud Est algérien.	79
Tableau 21	Teneurs en fer dans quelques eaux superficielles en Algérie.	80
Tableau 22	Conditions optimales pour une déferrisation biologiques.	82
Tableau 23	Principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium.	84
Tableau 24	Le cadmium dans les eaux.	86
Tableau 25	Teneurs en cadmium dans différents échantillons d'eau en Algérie.	87
Tableau 26	Teneurs en cadmium total dans les eaux des quatre villes de la wilaya de Jijel.	87
Tableau 27	Comparaison des différents procédés de traitement de la pollution métallique.	89
Tableau 28	Différentes technologies d'échange d'ions et leur affinité pour différents métaux.	91
Tableau 29	Efficacité de la coagulation filtration sur différents métaux.	95
Tableau 30	Impact de la coagulation-floculation sur les concentrations des métaux lourds.	95
Tableau 31	Caractéristiques est structure de l'aniline.	99
Tableau 32	Analyse élémentaire de substances humiques (type humate de sodium).	99
Tableau 33	Caractéristiques des charbons actifs testés.	100
Tableau 34	Propriétés physico-chimiques des bentonites.	101

Tableau 35	Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution testées.	102
Tableau 36	Les rendements d'élimination des SH, les doses optimales de coagulant et l'aluminium résiduel pour différents milieux de dilution, [SH] = 5 mg/l.	117
Tableau 37	Etalonnage des substances humiques en eau de barrage Foum El-Gherza.	118
Tableau 38	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du cadmium à des concentrations différentes en eau distillée.	129
Tableau 39	Influence du pH sur l'élimination du cadmium.	131
Tableau 40	Effet de sels minéraux spécifiques sur la coagulation-floculation du cadmium.	133
Tableau 41	Influence de la dose de coagulant en eaux minérales.	135
Tableau 42	Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la conductivité des eaux souterraines.	136
Tableau 43	Influence de la dose de coagulant sur les rendements d'élimination du cadmium en eau de surface.	137
Tableau 44	Effet de l'ajout de la chaux après coagulant lors de l'agitation rapide sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.	139
Tableau 45	Effet des moments d'introduction de la chaux sur l'élimination du cadmium par le sulfate d'aluminium.	139
Tableau 46	Effet de la bentonite sur l'élimination du cadmium par coagulation au sulfate d'aluminium sur des solutions synthétiques d'eau distillée [Cd ²⁺] = 20 mg/l.	140
Tableau 47	Effet de la bentonite sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.	141
Tableau 48	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer en eau distillée.	142
Tableau 49	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer à des concentrations différentes en eau distillée.	144
Tableau 50	Influence du pH sur l'élimination du fer.	145
Tableau 51	Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination du fer en eau distillée.	148
Tableau 52	Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer en eaux minéralisées.	149
Tableau 53	Influence de la dose de coagulant en eau de surface.	151
Tableau 54	Influence de la bentonite sur l'élimination du fer par coagulation-floculation.	154
Tableau 55	Influence du charbon actif sur l'élimination du fer par floculation.	154

LISTE DES ABRÉVIATIONS.

AFNOR	Association française de normalisation.
CAG	Charbon actif en grains.
CAP	Charbon actif en poudre.
CIRC	Centre international des recherches contre le cancer.
COD	Carbone organique dissous.
COTi	Carbone organique total initial.
ENOF	Entreprise nationale des produits miniers.
ETM	Éléments traces métalliques.
EUROGIP	Groupement d'intérêt public entre la caisse nationale de l'assurance maladie et l'INRS
EUROSTAT	Direction générale de la commission européenne chargée de l'information statistique
Fer II	Fer ferreux.
Fer III	Fer ferrique.
INRS	Institut national de recherche et de sécurité (Association française).
JORADP	Journal officiel de la république algérienne démocratique et populaire.
LCPE	Loi Canadienne sur la protection de l'environnement.
MES	Matières en suspension.
MON	Matière organique naturelle.
OFEV	Office Fédéral de l'Environnement (Suisse).
OMS	Organisation mondiale de la santé.
ONU	Organisation des Nations unies.
pH	Potentiel hydrogène.
POA	Procédés d'oxydation avancée.
Résines SAC	Résines cationiques fortement acides.
SNHF	Société nationale d'horticulture de France.
USEPA	Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis.
UNEP	Programme des Nations unies pour l'environnement.

INTRODUCTION GÉNÉRALE.

De toutes les planètes du système solaire, la terre est la seule à être pourvue d'une hydrosphère, celle-ci recouvre plus de 70 % de sa superficie (**Bliefert et Perraud, 2008**). Au même titre que l'air, l'eau est un élément primordial et vital pour l'être humain et pour la plupart des espèces vivantes sur terre. L'eau est importante aussi bien pour la vie humaine, pour les écosystèmes de la planète que pour l'économie humaine. Dans le monde présent, l'eau participe à toutes les activités quotidiennes notamment, domestiques, industrielles et agricoles ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollution. A cela s'ajoute les pressions sur l'eau sous l'effet du changement climatique combiné parfois à l'accroissement démographique (**Achour, 2022**).

La dégradation de l'état de l'eau de consommation a différents impacts directs ou indirects sur la santé des populations humaines. L'eau destinée à la consommation humaine nécessite donc une excellente qualité physicochimique et microbiologique.

Les eaux susceptibles d'être utilisées comme eaux potables sont les eaux souterraines mais également, et de plus en plus, les eaux superficielles. Si les premières ne nécessitaient par le passé qu'un simple traitement de désinfection, il n'en est pas toujours ainsi actuellement ; quant aux secondes, elles ne sont rendues potables que par des traitements longs et coûteux (**Achour, 2001**).

Mais disposer d'une eau de bonne qualité et en quantité suffisante nécessite obligatoirement de multiples étapes visant à l'acheminer et à la traiter. Cela exige une réelle maîtrise de différents procédés technologiques pour aboutir à leur optimisation.

Une des problématiques majeures de l'humanité est le risque de contamination et la mauvaise qualité de l'eau de consommation. La détérioration de la qualité de ce liquide vital représente un grand problème sanitaire. L'augmentation des activités agroindustrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre (**Cazenave et Nerem, 2002**).

Cette pollution de l'eau a été définie par l'OMS comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses

ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue, soit de la santé, de la sécurité et du bien-être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique. » (OMS, 2017).

Les eaux naturelles peuvent contenir de nombreuses substances minérales et organiques de structures diverses. Certains de ces composés peuvent être responsables d'effets toxiques produits par l'élément initial ou par ses dérivés, générés par ses interactions avec les réactifs introduits au cours du traitement de l'eau.

La plupart des eaux naturelles, surtout les eaux de surface contiennent des matières organiques provenant de la vie végétale et animale (Thurman et Malcom, 1983). La matière organique pose actuellement un problème aux stations de traitement des eaux potables. En effet, les principaux problèmes engendrés sont globalement la détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution et par suite aggravation de la corrosion, et aussi une consommation importante d'oxydants lors de la désinfection. Par ailleurs, certains micropolluants tels les métaux lourds peuvent être complexés par cette matière organique. De même, des composés organohalogénés sont susceptibles de se former par oxydation de nombreux composés organiques (Le chevalier, 1990).

Comme le signalent Gruau et Birgand (2005), la matière organique aquatique constitue un aspect complexe compte tenu de la multiplicité des sources de cette matière organique et des facteurs pouvant contrôler la nature et les concentrations des substances organiques.

Parmi les composés et les micropolluants organiques des eaux naturelles on trouve, les composés organiques aromatiques de fortes masses moléculaires, telles les substances humiques, mais aussi des composés organiques simples dont font partie les amines aromatiques. Ils sont généralement responsables d'un certain nombre de problèmes, coloration et odeur, et ils sont quelquefois toxiques pour l'être humain et l'environnement.

L'intérêt doit être porté au problème des polluants organiques contenus dans ces eaux même lorsqu'ils sont naturellement présents dans les eaux comme c'est le cas du matériel humique (acides humiques et fulviques aquatiques) car ils peuvent indirectement aboutir à des problèmes de toxicité. Quant à la micropollution organique d'origine anthropique, elle constitue un problème relativement fréquent pour lequel il n'existe pas toujours de solutions de traitement totalement efficaces. C'est le cas des amines aromatiques, et plus particulièrement l'aniline, qui se retrouvent dans les effluents de nombreuses industries. Bien que ce composé soit présent à de faibles concentrations, il soulève de considérables préoccupations éco-toxicologiques (Yang et al., 2019).

Concernant la matrice minérale des eaux naturelles, la présence de divers composés métalliques peut être d'origine naturelle mais leurs concentrations sont généralement soumises aux activités anthropiques générant d'importantes pollutions (**Garnier, 2004**).

Les métaux sont ainsi omniprésents dans les eaux naturelles, toutefois leurs concentrations sont en général très faibles ; ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques ». Ils ont envahi, la terre, le ciel, la mer, et ils s'accumulent dans les organismes de tous les êtres vivants. Aujourd'hui, les éléments traces métalliques représentent une sérieuse menace pour l'équilibre de la nature et la survie de nombreuses espèces vivantes. Depuis le début de l'ère industrielle, la consommation de métaux a augmenté de 300 % et les relargages anthropogéniques d'éléments métalliques tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu) et le chrome (Cr) ont été multipliés par trois. La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse peuvent être mutagènes ou cancérogènes (**Elmanira, 2022**).

Parmi ces métaux, de nombreux travaux portent sur le fer et le cadmium qui ont des effets différents sur les êtres vivants. Le premier est un des éléments essentiels à la nutrition et nécessaires à l'homme pour survivre, lorsqu'il est à l'état de trace. A plus forte concentration, le fer est un des éléments indésirables pour un certain nombre de raisons qui ne sont pas liées directement à la santé ; et des normes de potabilité fixent sa limite de concentration dans les eaux destinées à la consommation (**Achour et al., 2017**).

Pour le cadmium, sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension. Les effets toxiques du cadmium ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux (**Salvarredy, 2008**).

Actuellement, il existe plusieurs méthodes d'élimination de ces polluants organiques et métalliques (Oxydation, adsorption sur matériaux pulvérulents, coagulation-floculation, précipitation, procédés membranaires, ...).

Parmi ces procédés, la coagulation-floculation peut apporter une contribution importante à des opérations de base telles que la clarification mais aussi à la réduction des teneurs en polluants minéraux ou organiques. La grande variété des pollutions 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.

Mais l'optimisation de l'étape de coagulation-floculation par le contrôle de divers paramètres conditionne souvent l'efficacité des étapes en amont et en aval dans la filière de traitement. Elle est traditionnellement considérée comme un procédé lié à l'élimination des états dispersés. Mais cette phase apparaît de plus en plus comme un traitement d'élimination spécifique de composés métalliques et organiques, capable de rivaliser avec des traitements plus coûteux et plus complexes. Son optimisation sera fonction de plusieurs conditions qui sont soit inhérentes aux substances à éliminer et séparer, soit aux caractéristiques de leur milieu de dilution (pH, température, force ionique, ...). En particulier, l'influence de sels minéraux sur le processus de coagulation-floculation a fait l'objet de quelques études (**Mazet et Wais-Mossa, 1991** ; **Bacha et Achour, 2017** ; **Hecini et Achour, 2014**). Ainsi, les mécanismes de coagulation des polluants et les rendements d'élimination sont apparus comme étroitement liés à la composante minérale des eaux testées.

Dans cet objectif, notre étude porte sur l'efficacité de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium vis-à-vis de l'élimination de polluants soit organiques, soit métalliques et susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles. Les substances organiques considérées sont d'une part l'aniline qui est une amine aromatique potentiellement toxique et provenant des rejets d'eaux industrielles. Ce composé à faible masse molaire peut être à l'état libre dans l'eau ou lié aux substances humiques par des liaisons covalentes qui lui confèrent alors une durée de vie importante dans l'eau. D'autre part, le comportement des substances humiques (composés à structures chimiques complexes), sera ainsi comparé à celui de l'aniline au cours de la coagulation-floculation. Quant aux éléments métalliques étudiés, il s'agit du fer et du cadmium dont les concentrations dans l'eau et le niveau de toxicité sont sensiblement différents.

Pour tous ces polluants, il s'agit surtout de préciser l'impact de sels minéraux communément présents dans les eaux à traiter et de déterminer si les effets observés sont bénéfiques ou inhibiteurs par rapport au processus de leur élimination par le biais de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. L'effet de traitements complémentaires, voire parallèles sera également testé par l'utilisation d'adjuvants de floculation ou de réactifs oxydants.

Pour atteindre ces objectifs, notre travail s'est scindé en deux grandes parties :

- ✚ La première partie consiste en une revue bibliographique en trois chapitres et qui nous permet une vue globale de l'avancée des recherches en relation avec notre travail.
 - ❖ Le premier chapitre présente les différents types des eaux naturelles, leurs caractéristiques physico-chimiques et biologiques, et les normes de potabilité qui encadrent la qualité de l'eau potable.
 - ❖ Le deuxième chapitre est consacré d'une part à la présentation de la charge organique des eaux de surface d'une manière générale sans omettre de s'intéresser à ce type de pollution

dans les eaux algériennes. Un intérêt particulier a été porté aux différentes caractéristiques et origines des macromolécules naturelles humiques et à l'aniline, amine aromatique d'origine industrielle. L'étude s'est poursuivie d'une part par une synthèse rappelant les concepts et définitions relatifs à la coagulation-floculation, sa mise en œuvre dans les filières de traitement. D'autre part, a été établie une compilation des travaux réalisés aussi bien sur des eaux naturellement chargées en matières organiques que sur des solutions modèles préparées en laboratoire.

- ❖ Le troisième chapitre aura pour objectif de présenter les caractéristiques globales et la toxicité relative des principaux micropolluants métalliques et leurs procédés d'élimination, en particulier le fer et le cadmium.
- ✚ La seconde partie de la thèse comporte également trois chapitres et a pour but de présenter et discuter les résultats de l'étude expérimentale.
 - ❖ Le premier chapitre intitulé « Procédure expérimentale » sera consacré pour présenter les caractéristiques des réactifs et des eaux de dilution des composés organiques (aniline et substances humiques) et métalliques (fer et cadmium) testés. Il en va de même pour les modes opératoires suivis lors des essais expérimentaux.
 - ❖ Les deux derniers chapitres ont pour but la présentation et l'interprétation des résultats de la coagulation-floculation de composés organiques et métalliques étudiés, dans des conditions opérationnelles variables (pH, dose de coagulant, concentration initiale des polluants, influence des réactifs additionnels). Les polluants sont testés dans un premier temps en eau distillée puis dans des eaux minéralisées par l'ajout de sels minéraux divers ou dissous dans des eaux souterraines naturellement minéralisées.

CHAPITRE I :

CARACTÉRISATION ET

POLLUTION DES EAUX

NATURELLES.

I.1. Introduction.

L'eau se comporte comme un solvant quasi universel ; de ce fait, sa composition est fonction du milieu avec lequel elle a été en contact. Les eaux souterraines sont, en général, pauvres en oxygène et en matières organiques. Dans les terrains géologiques anciens, leur minéralisation est faible ; cependant, dans les terrains sédimentaires, la minéralisation est importante (**Potelon et Zysman, 1998**).

Dans le cas des eaux superficielles, L'hydrologie des rivières, le climat, la nature du sol, le type de végétation jouent un grand rôle dans la composition de ces eaux (**Jarret et al., 1986**). Elles sont donc très chargées en diverses matières minérales et organiques sous forme dispersée et dissoute. On trouve donc, peu ou prou, d'ions dissous provenant de la solubilisation partielle des roches rencontrées au cours du ruissellement ou de la percolation des eaux météoriques sur et dans le sol (**Graindorge, 2021**).

Généralement les cations les plus abondants dans les eaux de surface sont le calcium, le magnésium, le sodium, et enfin le potassium. D'autres cations peuvent être présents dans l'eau, mais généralement à des teneurs plus faibles ; c'est le cas du fer et du manganèse. Pour les anions, on peut rencontrer les sulfates, les chlorures, les carbonates hydrogénés, ainsi qu'une foule d'autres ions en quantité mineures ou en traces (**Rodier et al., 2016**).

En effet dans une eau naturelle, à côté des composés naturels, le développement de l'activité économique entraîne un risque de diffusion d'un grand nombre de micropolluants organiques tels que les pesticides et les hydrocarbures, et métalliques tels que les métaux lourds ; ce qui complique beaucoup la composition de ces eaux (**Legube, 2021**).

Il faut également tenir compte des eaux de ruissellement des zones urbaines qui ont elles aussi un effet sur la qualité de l'eau. En effet, celles-ci emportent les débris qui jonchent les rues

jusqu'à un cours d'eau ou une autre masse d'eau et détérioreront la qualité de l'eau en augmentant la concentration de diverses substances toxiques (**Zaccai, 2019**).

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter brièvement les principaux types des eaux naturelles. Nous nous attarderons particulièrement sur la composition physico-chimique et biologique des eaux naturelles. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des paramètres de qualité et potabilité des eaux.

I.2. Types des eaux naturelles.

Les eaux naturelles sont toutes les eaux de l'hydrosphère non transformées par l'homme. Les réserves disponibles d'eaux naturelles sont constituées des eaux souterraines (infiltration, nappes), des eaux de surface stagnantes (lacs, retenues de barrages) ou en écoulement (rivières, fleuves) et des eaux de mer (**Gilli et al. 2021**).

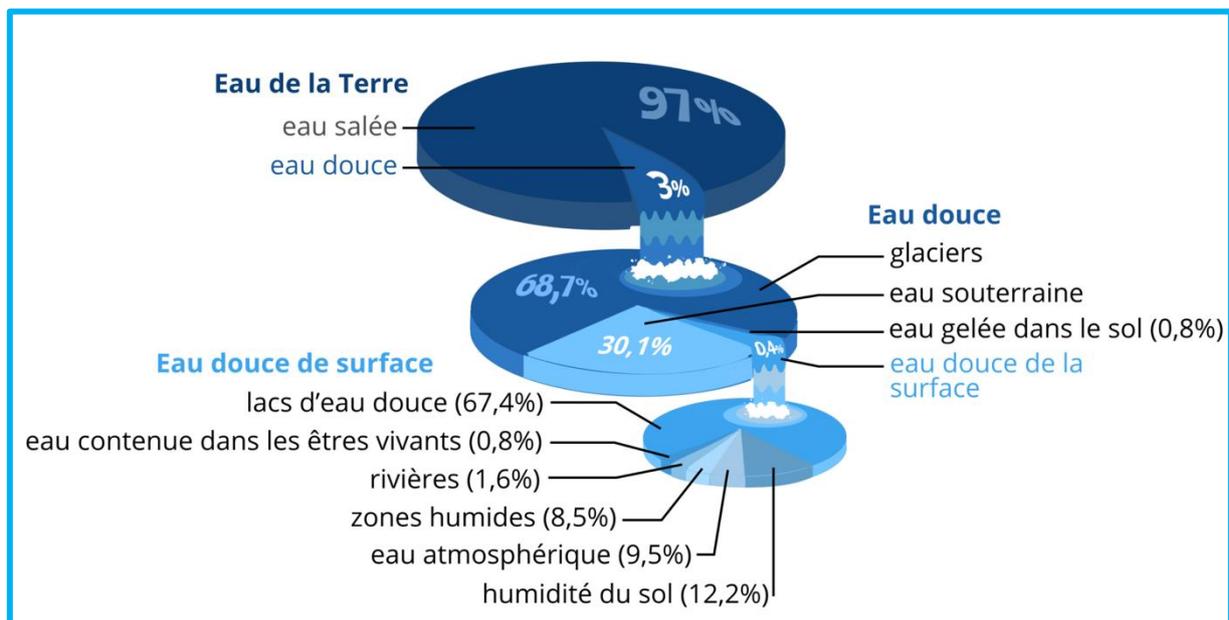


Figure 1 : La part d'eau douce sur Terre (**Anctil, 2017**).

Tout traitement anthropique (traitement des eaux et canalisation, purification) interdit l'appellation eau naturelle au sens écologique. Sans devenir une eau "artificielle", le liquide devient un produit de consommation ou d'utilité humaine et est une eau industrielle (**Sancey et Crini, 2012**).

En Algérie par exemple, les prélèvements annuels d'eau douce totalisent environ 9.978 milliards de m³, dont approximativement 33.97 % pour l'approvisionnement en eau potable, 64.14 % pour l'agriculture et 1.884 % pour l'industrie. Ces prélèvements représentent une demande un peu inférieure à 241.5 m³/hab/an, ce qui place l'Algérie en situation critique dans une échelle des demandes allant de très faible (< 100) à très forte (> 2 000 m³/hab/an) (**FAO, 2016**).

Pour faire face à ces prélèvements, on estime que la ressource totale renouvelable est, à l'échelle du globe, de 40 000 km³.an⁻¹, mais comme le fait apparaître la carte (figure 2), avec des

disparités considérables. Ceci est d'autant plus vrai que la disponibilité moyenne par habitant, au moins pour les états assez vastes, cache des différences locales importantes, ex. : nord-est des États-Unis très riche en eau par rapport au sud-ouest aride, nord chilien désertique par rapport au sud très riche en eau (FAO, 2016).

L'ONU, avec le World Water Council, considère qu'un état de tension sur les ressources (« **stress hydrique** ») apparaît dès que les ressources renouvelables sont inférieures à 1700 m³/hab/an, et devient critique à partir de 1000 m³/hab/an ; on voit que de nombreux pays ont déjà atteint ou atteindront rapidement cette limite et devront donc recourir, soit à des transports d'eaux à très longues distances, soit plutôt aux nouvelles ressources que constituent la réutilisation des eaux résiduaires et/ou le dessalement de l'eau de mer, sans oublier les gisements potentiels constitués par la lutte contre les fuites des réseaux et autres gaspillages (Euzen et al., 2015).

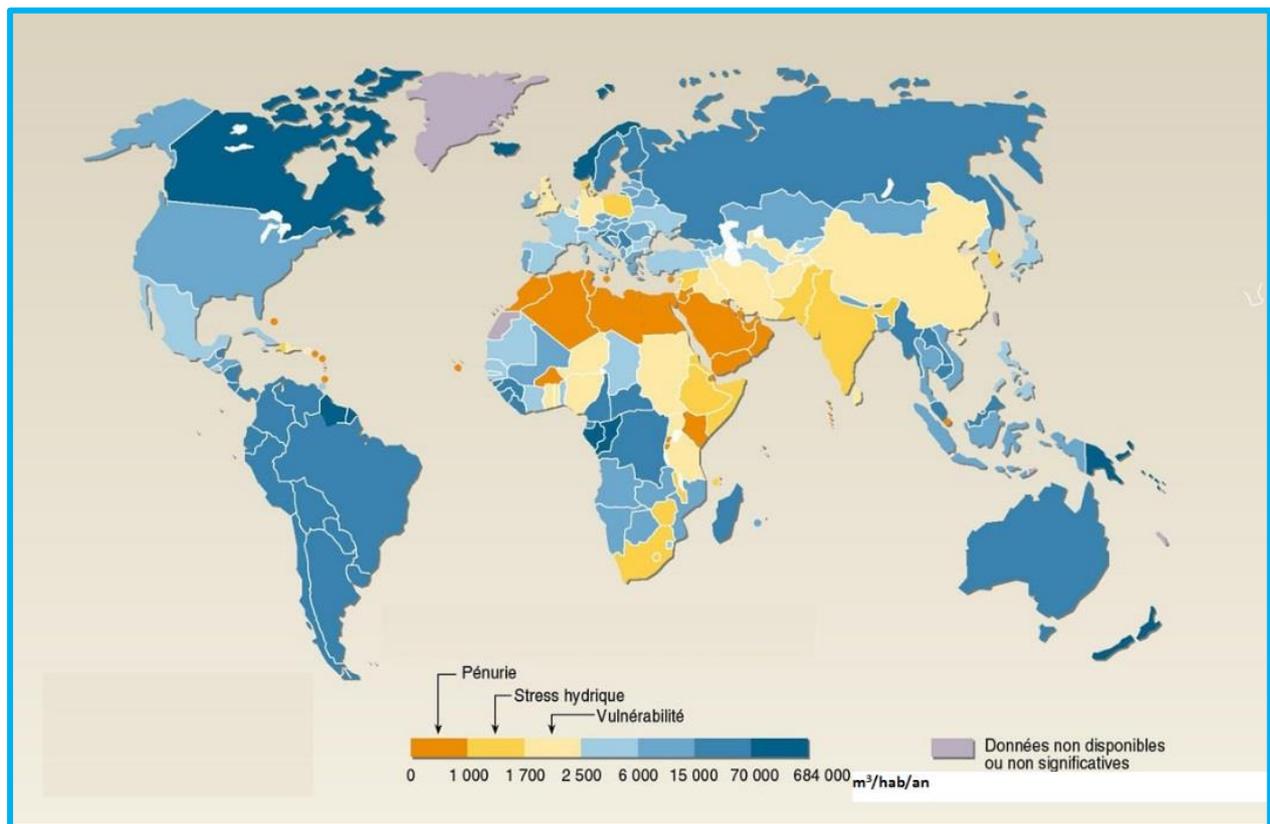


Figure 2 : Disponibilité en eau douce à travers le monde (FAO, 2016).

I.2.1. Eaux souterraines.

On entend par « eau souterraine » l'eau qui se trouve sous le niveau du sol et qui remplit soit les fractures du socle rocheux, soit les pores présents dans les milieux granulaires tels que les sables et les graviers (Margat et Ruf, 2014). Leur origine est due à l'accumulation des infiltrations dans le sol qui varient en fonction de sa porosité et de sa structure géologique. Elles sont généralement d'excellente qualité physico-chimique et bactériologique, elles se réunissent en nappes (Margat, 2008). Les sources et les eaux souterraines sont traditionnellement les ressources

en eau privilégiées pour l'eau potable, car plus à l'abri des pollutions que les eaux de surface et moins sensibles aux pollutions accidentelles, mais la croissance démographique et la modernisation de l'agriculture ainsi que le développement industriel entraînent un grand problème de détérioration de la qualité de cette source souterraine, déjà en quantité limitée (**Guergazi et Achour, 2005**).

La composition et la qualité des eaux souterraines sont à l'origine liées à la nature géologique du terrain. Elles doivent être traitées avant distribution toutes les fois que la concentration d'un ou de plusieurs éléments dépasse la valeur autorisée par les règlements en vigueur (**Margat, 2008**).

Les eaux souterraines représentent en moyenne 30% de l'eau douce consommée par les humains, mais dans certaines régions du monde, ce pourcentage peut atteindre jusqu'à 100 %. Des 70% restants, près de 69% est capturé dans les calottes glaciaires et montagnes (neige, glaciers) et seulement 1% se trouve dans les rivières et les lacs (**Quevauviller et Vargas, 2017**).

I.2.1.1. Origine.

La plupart des eaux souterraines ont pour origine les eaux pluviales (pluie ou neige). Si elles ne sont pas perdues par évaporation, transpiration ou écoulement, l'eau de ces sources peut s'infiltrer dans les sols. Les quantités d'eau des précipitations sont retenues très difficilement sur le sol sec formant un film sur la surface et dans les micro pores des particules du sol. Aux niveaux intermédiaires, les films de l'eau recouvrent les particules solides, mais de l'air est encore présent dans les sols (vides). Cette région s'appelle une zone non saturée ou zone d'aération, et l'eau présente est dite vadose. En profondeur et en présence de quantités adéquates d'eau, tous les vides sont remplis pour produire une zone de saturation, le niveau supérieur représente la table de l'eau. L'eau présente dans une zone de saturation est appelée eau souterraine. (**Stanley, 2022**).

I.2.1.2. Caractéristiques générales.

La nature géologique du terrain a une influence déterminante sur la composition chimique de l'eau retenue. A tout instant, l'eau est en contact avec le sol dans lequel elle stagne ou circule : il s'établit un équilibre entre la composition du terrain et celle de l'eau. Les eaux circulant dans un sous-sol sablonneux ou granitique sont acides et peu minéralisées. Les eaux circulant dans des sols calcaires sont bicarbonatées calciques et présentent souvent une dureté élevée. (**Euzen et al., 2015**).

Dans le cas des eaux karstiques, on peut cependant relever des variations brutales de qualité, avec apparition de turbidité et de pollutions diverses. Ces variations sont liées à la pluviométrie et aux ruissellements entraînés sans réelle filtration dans le réseau souterrain. (**Gassama, 2021**). Le tableau 1 donne les caractéristiques des eaux souterraines selon les principaux paramètres analytiques. On notera en particulier une bonne pureté bactériologique, une faible turbidité, une température et une composition chimique plus ou moins constantes, l'absence presque générale d'oxygène provoquant la présence d'éléments réduits indésirables.

Tableau 01 : Les principales caractéristiques d'eaux souterraines (**Degrémont, 2016**).

Caractéristique	Eaux souterraines
Température	Relativement constante
Turbidité, MES (vraies ou colloïdales)	Faible ou nulle (sauf en terrain karstique)
Couleur	Liée surtout aux matières en solution (acides humiques par exemple)
Minéralisation	Sensiblement constante en général
Fe et Mn divalents (à l'état dissous)	Généralement présents
CO ₂ agressif	Souvent présent en grande quantité
O ₂ dissous	Absent la plupart du temps
H ₂ S	Souvent présent
NH ₄	Présent fréquemment sans être un indice systématique de pollution bactérienne
Nitrates	Teneur parfois élevée
Silice	Teneur souvent élevée
Micropolluants minéraux et organiques	Généralement absents, mais une pollution accidentelle subsiste beaucoup plus longtemps
Eléments vivants	Ferrobactéries fréquentes
Solvants chlorés	Souvent présents
Caractère eutrophe	Non

I.2.1.3. Potabilité.

Les eaux souterraines ont, pendant longtemps, été synonymes « d'eaux propres » répondant naturellement aux normes de potabilité. Ces eaux sont en effet moins sensibles aux pollutions accidentelles. Néanmoins, de nombreuses nappes sont « influencées » par la qualité des eaux de surface, c'est le cas déjà vu des réseaux karstiques, mais aussi des nappes alluviales. Lorsqu'une nappe souterraine a été polluée, il est très difficile de récupérer sa pureté originelle : les polluants ayant contaminé la nappe sont en effet non seulement présents dans l'eau, mais également adsorbés sur les roches et minéraux du sous-sol. (**Gilli et al., 2021**). Les eaux souterraines peuvent aussi contenir des éléments à des concentrations dépassant largement les normes de potabilité. Ceci est dû à la composition du terrain de stockage et, pour certains de ces éléments, au caractère réducteur de l'eau. On peut citer Fe, Mn, NH₄, H₂S... Les eaux souterraines doivent être traitées avant distribution toutes les fois que la concentration d'un ou plusieurs de ces éléments dépasse la valeur autorisée par les règlements en vigueur. (**Bontoux, 1993**).

I.2.2. Eaux superficielles.

Les eaux de surface se répartissent en eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages, ...) (**Boeglin, 2001**). Elles se forment à partir, soit de l'émergence de nappes profondes en source, soit du rassemblement des eaux de ruissellement (**Cardot, 2010**).

Ces eaux se rassemblent en cours d'eau, caractérisés par une surface de contact eau - atmosphère toujours en mouvement et une vitesse de circulation appréciable (**Boeglin, 2001**). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de cela que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement (**Gassama, 2021**).

I.2.2.1. Origine.

Elles ont pour origine, soit des nappes souterraines dont l'émergence constitue une source, soit les eaux de ruissellement. Ces eaux se rassemblent en cours d'eau, caractérisés par une vitesse de circulation appréciable. Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (lacs) ou artificielles (retenues de barrages) où peut apparaître une grande hétérogénéité de la qualité selon la profondeur (**Euzen et al., 2015**).

I.2.2.2. Caractéristiques générales.

La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains rencontrés durant leur parcours. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains. En revanche, sa teneur en gaz dissous (oxygène, azote, gaz carbonique) dépend des échanges à l'interface eau-atmosphère et de l'activité métabolique des organismes aquatiques au sein de l'eau (**Legube et al., 1996**).

I.2.2.3. Potabilité des eaux de surface.

Les eaux de surface sont rarement potables sans aucun traitement et sont toujours plus ou moins polluées par divers rejets :

- ✚ D'origine urbaine : les rejets provenant de la collecte des eaux usées urbaines, même après leur traitement en station d'épuration ;
- ✚ D'origine industrielle : polluants et micropolluants organiques (hydrocarbures, solvants, produits de synthèse, phénols) ou inorganiques (métaux lourds, ammoniacque, produits toxiques),

- ✚ D'origine agricole : engrais et produits pesticides (herbicides, insecticides, fongicides), entraînés par les eaux de pluie et le ruissellement ; dans les zones d'élevage intensif, rejets riches en composés de l'azote et du phosphore ainsi qu'en pollution organique,
- ✚ Pollution bactériologique d'origines humaine et animale (**Salomon, 2003**).

Tableau 02 : Principales caractéristiques d'eaux de surface (**Degrémont, 2016**).

Caractéristique	Eaux de surface
Température	Variable suivant saisons
Turbidité, MES (vraies ou colloïdales)	Variable, parfois élevée
Couleur	Liée surtout aux MES (argiles, algues...) sauf dans les eaux très douces et acides (acides humiques)
Minéralisation	Variable en fonction des terrains, des précipitations, et des rejets.
Fe et Mn divalents (à l'état dissous)	Généralement absents, sauf en profondeur des pièces d'eau en état d'eutrophisation
CO₂ agressif	Généralement absent
O₂ dissous	Le plus souvent au voisinage de la saturation. Absent dans le cas d'eaux très polluées
H₂S	Généralement absent
NH₄	Présent seulement dans les eaux polluées
Nitrates	Peu abondants en général
Silice	Teneur en général modérée
Micropolluants minéraux et organiques	Présents dans les eaux de pays développés, mais susceptibles de disparaître rapidement après suppression de la source
Éléments vivants	Bactéries (dont certaines pathogènes), plancton (animal et végétal)
Solvants chlorés	Rarement présents
Caractère eutrophe	Fréquent accentué par les températures élevées

I.3. La composition des eaux naturelles et leur pollution.

Les eaux naturelles correspondent aux systèmes dynamiques complexes des équilibres intimement liés à leur milieu ambiant, toutes les eaux naturelles, où qu'elles se trouvent sont étroitement liées entre elles et forment un ensemble unique, tout ce qui touche à l'une des eaux, dans n'importe quel endroit, se répercute en réalité sur toute sa masse (**SNHF, 1868**).

Les eaux naturelles sont composées de systèmes physico-chimiques suivants :

- a.** Solutions des gaz dans l'eau.
- b.** Composés chimiques indéterminés véritables solutions aqueuses, dont les composants peuvent être des corps liquides (plus rare) ou solides (plus souvent) ; systèmes à ions ;
- c.** Solutions contenant des systèmes en dissociation hydrates et complexes salins, dont le caractère électrique n'est pas clair, il existe des transitions entre les solutions habituelles et ces solutions complexes.
- d.** Solutions colloïdales dispersés – sols ;
- e.** Suspensions mécaniques fines donnant des transitions en sols, et en suspensions mécaniques grossières.
- f.** Eaux chargées d'organismes infimes tels que bactéries qui se trouvent dans le champ moléculaire du liquide en dehors du champ de la gravitation universelle ;
- g.** Eaux contenant des organismes vivants plus gros ;
- h.** Eau contenant des atomes dispersés qui n'entrent pas dans les complexes chimiques (à l'état de dispersion) ;
- i.** Eaux radioactives contenant des atomes à l'état de décomposition.

Cette énumération n'est pas certainement complète ; il y manque peut-être des membres importants (**SNHF, 1868**).

Ces eaux sont toujours exposées à différents types de pollutions, problématique connue depuis un certain temps et pas forcément prise en compte. L'activité humaine, produit de grandes quantités de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différentes formes de pollutions, chimiques, microbiologiques, ... (**Chéry, 2006**). Au cours de ce travail, nous nous intéresserons uniquement à la pollution chimique.

La pollution chimique est engendrée par des rejets de produits chimiques à la fois d'origine industrielle et domestique. Elle peut résulter notamment de l'utilisation de pesticides, de détergents ou encore de métaux lourds. Elle est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement dans des concentrations naturelles plus faibles. Cette pollution chimique diffère complètement de la pollution microbiologique qui est une forme de pollution de l'eau engendrée par la présence de micro-organismes pathogènes tels que des virus, des parasites ou des bactéries, essentiellement d'origine fécale et provenant principalement des eaux usées et des élevages agricoles, et qui peuvent présenter un risque pour la santé publique. Bien que les micro-organismes contribuent à la pollution chimique et à la réduction de la pollution dans les eaux. Ils détruisent les produits naturels et synthétiques, mais ils peuvent également générer des métabolites dangereux. De plus, leur incapacité à dégrader rapidement certaines

classes de produits chimiques peut entraîner une accumulation indésirable de composés réfractaires dans les écosystèmes naturels. De même certaine pollution chimique favorise la pollution microbiologique comme elle peut la freiner (**Alexander, 1973**).

I.4. Paramètres de qualité et potabilité.

I.4.1. Définition d'une eau potable.

Une eau de boisson ou eau potable, du latin potabilis, qui signifie « qui peut être bu » ; peut être définie, en se référant à l'OMS, comme "une eau ne renfermant en quantité dangereuses, ni substances chimiques, ni germes nocifs pour la santé. En outre, elle doit être aussi agréable à boire que les circonstances le permettent " (**Bontoux, 1993**).

Cette définition amène certaines constatations ; elle introduit un critère d'agrément à la consommation dont l'incidence n'est pas négligeable dans la pratique de la distribution de l'eau potable. Ces constatations ont pour conséquences que l'eau de boisson n'est pas une eau distillée et stérile. Elle doit contenir des éléments minéraux en solution (sels, gaz dissous) qui sont indispensables au bon goût de l'eau et participent à l'équilibre du régime alimentaire. Elle peut contenir des micro-organismes dans la mesure où ils ne provoquent aucun effet pathogène et ne créent aucune gêne au consommateur. Une autre constatation à propos de cette définition est qu'elle n'est pas très précise ; les notions de santé et d'agrément peuvent être l'objet de nombreuses interprétations, résulte de l'interprétation d'analyses et de tests réglementaires qui n'ont pas de valeur qu'à l'intérieur de certaines frontières (**Legube, 2021**).

I.4.2. Paramètres organoleptiques et physiques.

Les caractères organoleptiques permettent d'apprécier la qualité de l'eau : l'odeur, la transparence, la température, la saveur et la couleur. Ce sont les caractéristiques qui peuvent être observées et appréciées par les organes de sens. L'eau doit être agréable à boire, claire et sans odeur. Ces paramètres étant liés au confort de consommation, ils n'ont pas de valeur sanitaire directe. Ils n'ont pas de signification sanitaire mais, par leur dégradation, peuvent indiquer une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations de traitement ou de distribution (**Rodier et al., 2016**).

I.4.2.1. Couleur.

Les eaux naturelles sont toujours plus au moins colorées. Leur couleur varie du jaune à peine perceptible au brun rougeâtre, selon la nature et la concentration des matières colorantes. Ces matières sont le plus souvent d'origine naturelle et proviennent de la dégradation de matières végétales : bois, lignine, tanin, écorces (**Beaudry et Tardat-Henry, 1993**).

Le degré de couleur d'eau dépend non seulement de la concentration en matière colorantes, mais aussi du pH et de turbidité. La couleur d'eau devient toujours plus intense quand le pH

augmente. Pour mesurer la couleur réelle de l'eau il faut éliminer les matières en suspension responsable de la turbidité (**Rodier et al., 2016**).

I.4.2.2. Goût et odeur.

D'après les normes de potabilités, les eaux de consommation doivent posséder un goût et une odeur non désagréables, la plupart des eaux, qu'elles soient ou non traitées, dégagent une odeur plus au moins perceptible et ont une certaine saveur. Ces deux propriétés, purement organoleptiques sont extrêmement subjectives et il n'existe aucun appareil pour les mesurer. Selon les physiologistes, il n'existe que quatre saveurs fondamentales : salée, sucrée, aigre, et amère (**Beaudry, 1984**).

Plusieurs saveurs sont en fait des odeurs ou des résultantes d'odeurs et de saveurs, car les deux sensations se confondent au niveau du pharynx. Enfin, la tolérance de chaque consommateur est variable selon la finesse de son odorat est sa sensibilité gustative (**Rodier, et al., 2016**).

Les odeurs sont causées par la présence dans l'eau de substances relativement volatiles. Ces substances peuvent être inorganiques comme le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de soufre (SO₂), ou le sulfure d'hydrogène (H₂S), ou organiques comme les esters, les alcools, les dérivés aromatiques et des composés plus ou moins bien identifiés résultant de la décomposition de matières animales ou végétales, comme les algues, encore dû à la pollution (**Legube, 2021**).

Certaines substances donnent du goût à l'eau sans lui communiquer d'odeur et inversement. Le plus souvent, il est très difficile d'isoler et d'identifier la ou les substances responsables. Dans le cas d'une eau potable, l'apparition ou le changement de goût et d'odeur peuvent être signe d'activité microbienne et de lacunes dans le traitement ou de contamination dans le réseau de distribution. Par ailleurs, une eau traitée peut avoir un goût plus prononcé qu'une eau soigneusement bouillie, si elle est stérile, n'en est pas moins très fade et de goût peu agréable en l'absence de CO₂ et d'oxygène dissous (**Beaudry et Tardat-Henry, 1993**).

I.4.2.3. Turbidité.

La turbidité est définie comme l'inverse de la limpidité ou la transparence. Une eau turbide est donc plus ou moins trouble. Couleur et turbidité sont inter-liées car certaines substances contenues dans une eau entraînent ces deux caractères qui sont pourtant de nature différente ; en effet, alors que la couleur résulte de l'absorption sélective par le milieu de certaines radiations visibles de longueurs d'onde spécifiques ; la turbidité résulte de la diffusion de la lumière qui est ainsi déviée dans toutes les directions. (**Legube, 2021**).

Ce sont les particules en suspension dans l'eau qui diffusent la lumière. Leur origine peut être extrêmement variable : érosion de roches, entrainement des matières minérales ou organiques du sol, déversement d'eaux usées domestiques ou industrielles riches en matières en suspension

grossières. Les particules très fines en suspension colloïdale, diffractent la lumière ; c'est l'effet "TYNDALL" qui permet de différencier les solutions vraies (**Desjardins, 1999**).

I.4.2.4. Température.

Pour l'eau potable, la température maximale acceptable est de 15°C, car on admet que l'eau doit être rafraîchissante. Dans les eaux naturelles et au-dessus de 15°C, il y a risque de croissance accélérée de micro-organismes, d'algues, entraînant des goûts et des odeurs désagréables ainsi qu'une augmentation de la couleur, et de la turbidité. De plus, comme la solubilité des gaz diminue quand la température augmente, la teneur en oxygène dissous diminue (**Degrémont, 2016**).

Inversement, une eau très froide se prête moins bien aux divers traitements en vue de la rendre potable, ainsi la chloration est moins efficace à basse température et le temps de contact entre l'eau et l'agent désinfectant doit être prolongé (**Rodier et al., 2016**).

La température est l'un des paramètres à mesurer et noter sur place, au moment du prélèvement et cela, quelles que soient les analyses à effectuer par la suite (**Beaudry et Tardat-Henry, 1993**).

I.4.3. Paramètres physico-chimiques.

I.4.3.1. Le potentiel d'Hydrogène (pH).

Le pH d'une eau permet de mettre en évidence les espèces chimiques présentes dans un échantillon. On parle alors de pH acide, de pH neutre ou de pH basique. Il mesure la concentration des protons H⁺ contenus dans l'eau, et donc l'acidité ou l'alcalinité de l'eau sur une échelle logarithmique de 0 à 14. La mesure du pH est réalisée par une méthode potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence (**Graindorge, 2021**).

Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés et dépend de l'équilibre calco-carbonique de la formule suivante : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Le pH influence la plupart des mécanismes chimiques et biologiques dans les eaux. Habituellement, les valeurs du pH se situent entre 6 et 8,5 dans les eaux naturelles. Il diminue en présence des teneurs élevées en matière organique et augmente en période d'étiage, lorsque l'évaporation est importante (**Chapman et Kimstach., 1996**). La norme internationale du pH pour l'eau potable varie entre 6.5 et 8.5. (**OMS, 2017**).

I.4.3.2. La dureté ou le titre hydrotimétrique (TH).

Le terme de « dureté » de l'eau correspond à sa concentration en calcium et magnésium. Plus elle en contient, plus l'eau est considérée comme "dure". Elle est mesurée par le titre hydrotimétrique (TH) dont le taux s'exprime en degrés français « °F » (1 degré français = 4 mg de calcium ou 2,4 mg de magnésium par litre d'eau). L'eau peut être plus ou moins "dure" selon les

régions, cela dépend des sols que l'eau a traversés avant d'être prélevée dans la nature pour être rendue potable. Par exemple, dans les régions à sols très calcaires, l'eau sera « dure », au contraire des régions granitiques qui ont généralement des eaux « douces » (**Graindorge, 2021**).

I.4.3.3. Minéralisation totale et Conductivité.

La minéralisation d'une eau correspond à l'ensemble des sels minéraux dissous dans l'eau et dont la nature dépend des terrains traversés. Certains éléments, à plus faible concentration, peuvent créer soit un désagrément pour le consommateur soit des effets négatifs sur la santé (**Degrémont, 2016**). La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés d'électrons. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau (**Chabbi, 2017**).

Elle s'exprime généralement en microsiemens ou en millisiemens par cm (mS/cm) à 20 °C. (**Tardat-Henry, 1992**). Le tableau 3 suivant donne quelques indications sur la relation existante entre la conductivité et la minéralisation.

Tableau 03 : Relation entre la minéralisation et la conductivité électrique (**Rodier et al., 2016**).

Valeur de la conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Taux de minéralisation
$C < 100$	Minéralisation très faible
$100 < C < 200$	Minéralisation faible
$200 < C < 333$	Minéralisation moyenne
$333 < C < 666$	Minéralisation moyenne accentuée
$666 < C < 1000$	Minéralisation importante
$C > 1000$	Minéralisation élevée

I.4.3.4. L'acidité et l'alcalinité de l'eau.

a. Acidité.

Elle correspond à la présence d'anhydride carbonique libre, d'acides minéraux et sels d'acides forts. L'acidité d'une eau est mesurée par la quantité de base nécessaire pour élever le pH de cette eau jusqu'à une certaine valeur choisie par convention (généralement autour de 8,3). On l'exprime soit en normalité (et plutôt en meq/l), soit en mg/l de CaCO_3 équivalents (**Degrémont, 2016**).

b. L'alcalinité.

Les eaux naturelles ont le plus souvent un pH supérieur à 4.5 ; elles sont donc alcalines par rapport à ce pH et, par convention, l'alcalinité totale d'une eau est mesurée par la quantité d'acide nécessaire pour abaisser son pH jusqu'à cette valeur (jusqu'au point de virage du méthylorange).

La plupart des eaux naturelles ont un pH compris entre 4.5 et 8.3 et leur alcalinité est attribuable essentiellement aux bicarbonates (HCO_3^-), bases faibles que la neutralisation par un acide la convertit en CO_2 libre (**Graindorge, 2021**).

Autrement dit, on est amené à considérer deux types d'alcalinité qui correspondent encore une fois, à deux bornes de pH :

- L'alcalinité à la phénolphtaléine (TA), qui est une mesure des bases fortes carbonates et alcalis.
- L'alcalinité au méthylorange ou total (TAC), qui est une mesure des bases fortes et des bases faibles (bicarbonates) (**Rodier et al., 2016**).

I.4.4. Paramètres organiques.

La présence de la matière organique est caractéristique des eaux de surface. Ces matières organiques peuvent être en suspension ou à l'état dissous (**Graindorge, 2021**). Cette charge organique peut être évaluée par les paramètres globaux suivants.

I.4.4.1. Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5).

La DBO, ou Demande Biochimique en Oxygène correspond à la quantité de dioxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau. Il s'agit donc d'une consommation potentielle de dioxygène par voie biologique. Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradables d'une eau (toute matière organique biodégradable polluante entraîne une consommation de l'oxygène) au cours des procédés d'autoépuration. La DBO permet de mesurer la qualité d'une eau (eaux superficielles : rivières, lacs..., eaux usées : stations d'épuration, rejets industriels...) (**Rodier et al., 2016**).

L'eau analysée contient une quantité de matières organiques biodégradables, rejetées dans le milieu naturel, ces matières organiques vont être dégradées par voie biologique ce qui va entraîner un développement de micro-organismes aérobies (**Leenheer et Croué, 2003**).

Cette prolifération provoquera une chute de l'oxygène dissous dans le milieu récepteur et conduira à l'asphyxie des espèces présentes. Cette analyse permet donc de connaître l'impact du rejet dans le milieu récepteur. La DBO est mesurée au bout de 5 jours (DBO_5), à 20 °C (température favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d' O_2) et à l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite) (**Delarras, 2010**).

I.4.4.2. Demande chimique en Oxygène (DCO).

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique, qu'elle soit biodégradable ou non biodégradable d'une eau à l'aide d'un oxydant puissant le bichromate de potassium, en milieu acide fort (H_2SO_4) et au reflux pendant deux heures (**Rodier et al., 2016**).

La différence entre la DCO et la DBO est due aux substances qui ne peuvent pas être décomposées biologiquement. Le rapport entre la DCO et la DBO₅ constitue une mesure indicative de la dégradabilité biochimique des composés présents dans l'eau. IL est généralement voisin de 2 pour les eaux à dominance domestique (AFNOR, 1975).

Si $DCO/DBO_5 > 3.2$ → La majorité de la MO existante est non biodégradable.

Si $DCO/DBO_5 < 3.2$ → La majorité de la MO existante est biodégradable (Delarras, 2010).

I.4.4.3. Oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO₄).

Elle dose les matières organiques totales en 10 minutes en plus de sa simplicité, c'est une mesure similaire à la DCO, utilisée dans le cas de faibles concentrations en matières organiques ($DCO < 40 \text{ mg/l d'O}_2$) ; mais l'inconvénient est que le (KMnO₄) est moins puissant que K₂Cr₂O₇. Le KMnO₄ n'attaque pas toutes les molécules organiques, mais il est très utilisé pour suivre l'évolution de la matière organique dans une station de traitement (OFEV, 2010).

L'oxydation des matières organiques, substances oxydables est effectuée par le permanganate de potassium à chaud ou à froid. La méthode à chaud du fait de sa rapidité est plus utilisée.

I.4.4.4. Carbone organique total (C.O.T).

Le COT est défini comme la concentration en mg de carbone/l d'échantillon, c'est une méthode directe pour mesurer la teneur en matières organiques d'une eau. Il consiste à brûler l'échantillon d'eau à 950°C sous l'action de l'oxygène gazeux. Cette combustion libère du gaz carbonique qui est dosé par un analyseur infra-rouge, dont la réponse obtenue est proportionnelle à la quantité de carbone présent (Hafyana, 2020). Le COT est une méthode rapide et présente plusieurs avantages tels que : on peut analyser l'eau quelle que soit sa qualité (de forte salinité, acide, basique, ou contient des composés toxiques). Mais malgré ses avantages, il exige un appareillage coûteux (Beaudry et Tardat-Henry, 1993).

I.4.4.5. L'absorbance UV.

Cette méthode de mesure est très pratique, mais certains éléments minéraux représentent une source d'interférences ; en outre, les résultats peuvent dépendre de la nature de la matière organique analysée. Une densité optique de 1 pour des cuves de 1 cm équivaut à une valeur approximative de 30 à 45 mg O₂/l de l'oxydabilité au KMnO₄ en milieu acide.

La mesure de l'absorbance à 254 nm est un indice caractéristique des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons (carboxyliques, benzéniques...). Cette mesure de l'absorbance peut nous renseigner sur le contenu organique d'une eau, notamment la fraction aromatique. L'absorbance (densité optique) lue sur un spectrophotomètre peut permettre une estimation de la teneur en substances humiques d'une eau de surface (Bacha, 2013).

I.4.5. Les paramètres indésirables et toxiques.

I.4.5.1. Les paramètres indésirables.

Sont dites indésirables certaines substances qui peuvent créer soit un désagrément pour le consommateur : goût et odeur (matières organiques, phénols, fer...), couleur (fer, manganèse...), soit causer des effets gênants pour la santé (nitrates, fluor...). On surveille donc prioritairement la contamination des eaux par des matières organiques, la concentration en ammonium, la présence de nitrites et de nitrates et la concentration de certains métaux tels que le zinc, le cuivre, le manganèse, et le fer (**Chabbi, 2017**).

On ce qui concerne le fer, certaines eaux souterraines en contiennent une forte proportion. Sous l'action de l'oxygène, le fer ferreux s'oxyde en fer ferrique et il est difficile de les doser séparément. Le fer contenu dans l'eau provient des roches et des sols mais aussi, bien souvent, des tuyauteries lors de l'échantillonnage ; ce qui peut fausser considérablement les résultats de l'analyse. Dans l'eau potable, la teneur maximale acceptable est de 0,3 mg/l et l'objectif est inférieur à 0,05 mg/l (**Rodier et al., 2016 ; Vilaginés, 2003**).

I.4.5.2. Les paramètres toxiques.

Les micropolluants tels que l'arsenic, le cyanure, le chrome, le nickel, le cadmium ainsi que certains hydrocarbures sont soumis à des normes très sévères à cause de leur toxicité. Leur teneur tolérée est de l'ordre du millionième du gramme (**Degrémont, 2016**).

I.4.6. Paramètres biologiques.

Dans l'analyse globale des eaux naturelles, il faut tenir compte des constituants biologiques car leur présence caractérise leur qualité et le degré de pollution. On distingue deux types de micro-organismes :

- Ceux qui sont saprophytes, c'est-à-dire qui n'ont pas un effet sur la santé de l'être humain, mais qui peuvent provoquer des problèmes dans le réseau d'AEP.
- Ceux qui sont pathogènes qui provoquent des maladies (**Cossart et Hyber, 2021**).

L'eau ne doit pas contenir de micro-organismes pathogènes (bactéries, parasites, virus), ni de germes témoins de contamination fécale. Les maladies d'origine microbienne constituent le risque sanitaire le plus important dans le domaine des eaux d'alimentation : dans les situations exceptionnelles de fortes contaminations des eaux, la survenue d'épisodes épidémiques peut être observée. Les dernières épidémies observées sont liées à des pollutions accidentelles ou à des dysfonctionnements des dispositifs de traitement des eaux (**Cardot et Gilles, 2013**).

Tableau 04 : Les principales infections humaines transmissibles par l'eau (Hasley et Leclerc, 1993).

Maladies	Micro-organismes responsables	Origine la plus fréquente
Sphère digestive		
Fièvres typhoïdes	Salmonella typhi (Para A – B)	Coquillages, Eau de boisson
Gastro-entérites	E. coli Salmonella sp ; Shigella sp ; Yersinia ; Campylobacter ; Giardia. Cryptosporidium ; Rotavirus.	Eau de boisson, aliments crus, Baignades
Choléra Hépatites A et E	Vibrio cholerae Virus	Eau de boisson, aliments souillés, coquillages
Sphère respiratoire – ORL		
Légionellose Mycoses pulmonaires	Legionella sp ; Aspergillus sp ; Actinomycetes ; Thermophiles	Eaux aérosolisées, Compostage
Affections ORL	Adénovirus Réovirus	Piscine, baignades
Meningo-encephalites	Amibiennes	Baignades (eau douce)
Sphère cutanéomuqueuse		
Dermatomycose	Dermatophytes	Piscines
Candidoses	Candida albicans	Baignades
Leptospiroses	Leptospires	Baignades (eau douce)
Suppurations bactériennes	Streptocoque hémolytique groupe A. Staphylococcus Pseudomonas	Piscines Baignades
Dermatites	Furcocercaires	Baignades (eau douce)

Les normes microbiologiques sont simplifiées. De fait, on ne trouve plus désormais que deux "limites de qualité", impératives, pour contrôler la conformité microbiologique de l'eau. Ces deux paramètres (Escherichia Coli et entérocoques) sont en fait des germes "précurseurs", dont la

présence signale un risque de contamination microbiologique : virus et bactéries pathogènes ne peuvent se trouver dans l'eau en l'absence de ces deux "précurseurs". A contrario, il peut y avoir présence de ces germes "précurseurs" dans l'eau sans que pour autant ne s'y trouvent des virus ou bactéries pathogènes (**Botta et Bellon, 2001**). Dans le tableau 4 nous présentons les différentes maladies transmises par l'eau, et le micro-organisme responsable (bactéries, virus et protozoaires).

1.4.7. Normes de potabilité d'une eau destinée à la consommation humaine.

Une eau potable est une eau que l'on peut boire sans risque pour la santé. Afin de définir précisément une eau potable, des normes ont été établies, et qui fixent notamment les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives et susceptibles d'être présentes dans l'eau. Le fait qu'une eau soit conforme aux normes, c'est-à-dire potable, ne signifie donc pas qu'elle soit exempte de matières polluantes, mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas mettre en danger la santé du consommateur (**Roussary, 2013**).

Selon ces normes, une eau potable doit être exempte de germes pathogènes (bactéries, virus) et d'organismes parasites, car les risques sanitaires liés à ces micro-organismes sont grands. Elle ne doit contenir certaines substances chimiques qu'en quantité limitée : il s'agit en particulier de substances qualifiées d'indésirables ou de toxiques, comme les nitrates et les phosphates, les métaux lourds, ou encore les hydrocarbures et les pesticides, pour lesquelles des " concentrations maximales admissibles " ont été définies. A l'inverse, la présence de certaines substances peut être jugée nécessaire comme les oligo-éléments indispensables à l'organisme (**Cardot et Gilles, 2013**).

Une eau potable doit aussi être une eau agréable à boire : elle doit être claire, avoir une bonne odeur et un bon goût. Pour avoir bon goût, il lui faut contenir un minimum de sels minéraux dissous (de 0,1 à 0,5 g/l), lesquels sont par ailleurs indispensables à l'organisme. Enfin, elle ne doit pas corroder les canalisations afin d'arriver "propre" à la sortie des robinets. Pour déterminer à partir de quelle concentration, certaines substances chimiques sont toxiques à court terme, ou quels sont leurs effets cumulés à long terme, deux approches scientifiques sont disponibles : l'expérimentation ou l'épidémiologie. L'expérimentation consiste à tester ces substances sur des cellules animales ou humaines ou sur des animaux. L'épidémiologie quant à elle consiste à suivre l'état de santé de populations exposées à certaines d'entre elles et à le comparer à des populations vivant dans des conditions semblables mais non exposées à ces mêmes substances. De telles études sont indispensables pour établir des normes. Il est cependant impossible à l'heure actuelle de quantifier les effets à long terme des substances cancérogènes, lesquels n'apparaissent parfois qu'après plusieurs dizaines d'années, et de déterminer s'il existe un seuil en dessous duquel l'ingestion d'une telle substance serait sans effet. On estime donc que ce seuil n'existe pas, c'est-à-dire que plus la quantité ingérée est faible, plus l'effet est petit. La dose limite à ne pas dépasser est alors fixée de manière à ce que son effet, estimé en termes de probabilité de risque sur une très

large population, soit très faible, compte tenu de la consommation quotidienne d'eau des individus durant toute leur vie et de la plus grande vulnérabilité des enfants et des nourrissons (**Roussary, 2013**). Les normes ne font donc que définir, à un moment donné, un niveau de risque acceptable pour une population donnée. Elles dépendent par ailleurs étroitement des connaissances scientifiques et des techniques disponibles, notamment dans le domaine des risques sanitaires et dans celui de l'analyse chimique. Elles peuvent donc être modifiées à tout moment en fonction des progrès réalisés (**Rodier et al., 2016**).

I.4.7.1. Normes de l'OMS sur l'eau potable.

Les lignes directrices de l'OMS éditées en 2017 en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, sont la référence en ce qui concerne la sécurité en matière d'eau potable. Le tableau 5 présente les valeurs limites des paramètres organoleptiques. Le tableau 6 présente un résumé des principales valeurs limites des paramètres chimiques de qualité des eaux potables.

Tableau 05 : Paramètres organoleptiques avec valeurs indicatives (OMS, 2017).

Paramètres organoleptiques	Unités	Valeurs limites
Couleur		Pas de valeur guide
Turbidité		Non mentionnée
Chlorures	mg/l	200
Concentration en ions hydrogène	Unité pH	$\geq 6,5$ et $\leq 9,5$
Conductivité 20°C	$\mu\text{s}/\text{cm}$	1000
Dureté	mg/l en CaCO_3	200
Potassium	mg/l	12
Sodium		Pas de valeur guide
Sulfates	mg/l	500
Température	°C	25

Tableau 06 : Normes de l’OMS pour les paramètres chimiques de qualité des eaux potables (OMS, 2017).

Paramètres chimiques	Unités	Valeurs Limites
Aluminium	mg/l	0,2
Ammonium	mg/l	Pas de contraintes (< 0,2 mg/l (peut aller jusqu’à 0,3mg/l dans une eau anaérobique)
Baryum	mg/l	0,7
Bore	mg/l	0,5
Fer total	-	Pas de valeur guide
Fluorures	mg/l	1,5
Manganèse	mg/l	0,4
Nitrates	mg/l	50
Nitrites	mg/l	3 mg/l (exposition à court terme) 0,2 mg/l (exposition à long terme)
Oxydabilité	mg/l O ₂	5
Phosphore	mg/l	5
Arsenic	mg/l	0,01
Cadmium	mg/l	0,003
Chrome total	mg/l	0,05
Cuivre	µg/l	2
Cyanure	µg/l	0,07
Mercure	µg/l	Inorganique : 0,006
Nickel	µg/l	0,07
Plomb	µg/l	0,01
Zinc	µg/l	3
Hydrocarbures dissous	µg/l	10
Phénols	µg/l	0,5
Benzène	µg/l	10
Pesticides par substance Individualisée - Insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et P.C.T - A l’exception de aldrine et dieldrine	µg/l	0,1 0,03
Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
Bromates	µg/l	10
Chlorure	mg/l	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l

Chlorite	µg/l	70
Trihalométhanes (THM) (Total) Chloroforme, Bromoforme, Dibromochlorométhane, Bromodichlorométhane	µg/l	100
Chlorure de vinyle	µg/l	0,3
1,2 - Dichloroéthane	µg/l	30
1,2 - Dichlorobenzène	µg/l	1000
1,4 - Dichlorobenzène	µg/l	300
Trichloréthylène	µg/l	20
Tétrachloroéthylène	µg/l	40

I.4.7.2. Normes Algériennes.

Le décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011, précise des valeurs indicatives et limites de concentrations pour la plupart des paramètres de qualité des eaux de consommation humaine. Les tableaux 7, 8, et 9 résument les valeurs des principaux paramètres.

Tableau 07 : Paramètres avec valeurs indicatives (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 22 mars 2011) (JORADP, 2011).

<i>Groupe de paramètres</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Valeurs indicatives</i>
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	pH	Unité pH	≥ 6.5 et ≤ 9.5
	Conductivité	µs/cm à 20°C	2800
	Température	°C	25
	Dureté	mg/l en CaCO ₃	200
	Alcalinité	mg/l en CaCO ₃	500
	Calcium	mg/l en CaCO ₃	200
	Chlorures	mg/l	500
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfates	mg/l	400
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NTU	5
	Odeur 25 °C	Taux dilution	4
	Saveur 25 °C	Taux dilution	4

Tableau 08 : Paramètres avec valeurs limites (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 22 mars 2011) (**JORADP, 2011**).

<i>Groupe de paramètres</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Valeurs limites</i>
<i>Paramètres chimiques</i>	Aluminium	mg/l	0,2
	Ammonium	mg/l	0,5
	Baryum	mg/l	0,7
	Bore	mg/l	1,3
	Fer total	mg/l	0,3
	Fluorures	mg/l	1,5
	Manganèse	µg/l	50
	Nitrates	mg/l	50
	Nitrites	mg/l	0,2
	Oxydabilité	mg/l O ₂	5
	Phosphore	mg/l	5
	Acrylamide	µg/l	0,5
	Antimoine	µg/l	20
	Argent	µg/l	100
	Arsenic	µg/l	10
	Cadmium	µg/l	3
	Chrome total	µg/l	50
	Cuivre	mg/l	2
	Cyanure	µg/l	70
	Mercure	µg/l	6
	Nickel	µg/l	70
	Plomb	µg/l	10
	Sélénium	µg/l	10
	Zinc	mg/l	5
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux	µg/l	0,2
	Phénols	µg/l	0,5
	Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
	Bromates	µg/l	10
	Chlore	mg/l	5
	Chlorite	mg/l	0,07

	Trihalométhanes (THM) (Total)	µg/l	100
Radionucléides	Particules alpha	Picocurie/l	15
	Particules bêta	Millirems/an	4
	Tritium	Bequerel/l	100
	Uranium	µg/l	30
	Dose totale indicative (DTI)	(mSv/an)	0,15

Tableau 09 : Paramètres microbiologiques (Normes algériennes du ministère des ressources en eau depuis 22 mars 2011) (**JORADP, 2011**).

<i>Groupe de paramètres</i>	<i>Paramètres</i>	<i>Unités</i>	<i>Valeurs limites</i>
Paramètres microbiologiques	Escherichia Coli	nb /100ml	0
	Entérocoques	nb /100ml	0
	Bactéries sulfitoréductrices y compris les spores	nb/20ml	0

I.5. Conclusion.

Ce premier chapitre a servi d'introduction au domaine lié à notre étude, et a eu pour objectif de proposer un état de connaissances sur :

- ✚ Les types des eaux naturelles.
- ✚ La composition des eaux naturelles et leur pollution.
- ✚ Les paramètres de qualité et potabilité

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✚ Selon la FAO, l'Algérie, avec une demande en eau un peu inférieure à 241.5 m³/an/ hab., est placée en situation critique (stress hydrique) dans une échelle des demandes allant de très faible (< 100) à très forte (> 2 000 m³/hab./an).
- ✚ Les sources et les eaux souterraines sont traditionnellement les ressources en eau privilégiées pour l'eau potable, car plus à l'abri des pollutions que les eaux de surface et moins sensibles aux pollutions accidentelles.
- ✚ Les eaux de surface sont plus vulnérables face aux diverses pollutions que les eaux souterraines.
- ✚ Les caractéristiques physico-chimiques et biologiques sont généralement variables et dépendent souvent de plusieurs paramètres.
- ✚ L'origine de l'eau et la connaissance de ses caractéristiques physiques, chimiques et bactériologiques comparées aux caractéristiques requises pour une eau destinée à l'alimentation permet de juger de la nécessité de traiter l'eau choisie.

- ✚ Nos ressources en eau d'alimentation s'amenuisent d'année en année par des consommations de plus en plus grandes et par la pollution, et fait de plus en plus appel à la mobilisation des eaux superficielles pour les besoins de la consommation.
- ✚ Le fait qu'une eau soit conforme aux normes, ne signifie pas qu'elle soit exempte de matières polluantes, mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas mettre en danger la santé du consommateur. Les normes ne font donc que définir, à un moment donné, un niveau de risque acceptable pour une population donnée.

Le chapitre suivant est consacré plus spécifiquement à la matière organique des eaux de surface et son élimination par floculation. Nous verrons en détail Les grandes classes des composés organiques dans les eaux de surface, son évolution au cours des traitements physico-chimiques ; et en particulier, l'effet de la floculation sur les polluants organiques.

CHAPITRE II :

LA MATIÈRE

ORGANIQUE DES EAUX

DE SURFACE ET SON

ÉLIMINATION PAR

FLOCCULATION.

II.1. Introduction.

Les incidences de la présence de la matière organique sur les paramètres de qualité des eaux de consommation sont nombreuses. Il s'agit principalement de la présence possible de couleurs, d'odeurs et saveurs, ainsi que de valeurs élevées de l'oxydabilité au KMnO_4 . Par ailleurs, certains micropolluants tels les métaux lourds peuvent être complexés par cette matière organique. De même, des composés organohalogénés sont susceptibles de se former par oxydation de nombreux composés organiques (**Legube, 1996 ; Doré, 1989 ; Achour et Moussaoui, 1993**). Enfin, la stabilité de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution est d'autant plus faible que la présence de la matière organique est élevée dans l'eau traitée (**Legube, 1996**).

Il est à présent admis que l'optimisation de la coagulation-floculation au cours de la clarification d'une eau de surface peut contribuer d'une façon notable à éliminer la matière organique aussi bien sous forme colloïdale (turbidité) que dissoute.

D'une façon traditionnelle, on entend par coagulation-floculation le traitement de clarification qui a pour but d'éliminer les matières en suspension stables, c'est à dire essentiellement colloïdales. La coagulation-floculation est cependant bien plus que la seule

élimination de la turbidité. Elle est aussi l'élimination de la couleur, c'est à dire des matières organiques à l'état colloïdal et dissous (**Fiessinger, 1976**).

Étant donnée la position (en tête de traitement) qu'occupe la coagulation-floculation dans une filière de traitement, il est évident que l'amélioration de son rendement soulage les traitements en aval et constitue donc un grand pas vers l'optimisation de la filière (**Rezeg, 2010**).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons un état des connaissances sur la matière organique existante dans les eaux naturelles, comme nous passerons en revue les principaux inconvénients engendrés par cette pollution organique. Ce chapitre sera aussi consacré à présenter les principales données relatives à l'optimisation de l'élimination des composés organiques aromatiques de fortes masses moléculaires (Substances humiques), et simples (Aniline) contenus dans des eaux naturelles ou en solutions synthétiques, par le procédé de coagulation-floculation.

II.2. Les grandes classes organiques des eaux de surface.

La Matière organique est une composante ubiquiste des milieux terrestres (**McCarthy et al, 2001**), aquatiques (**Violleau, 1999**) et anthropiques (**Imai et al. 2001**), mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement. La richesse de cette répartition souligne les multiples possibilités de cette matrice organique à réagir ainsi que les nombreux mécanismes la régissant. Cependant, toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des micro-organismes (**Belzile et Guo, 2006**). Les mêmes processus majeurs contrôlent son évolution suivant des réactions aéro-anaérobies biologiques, physiques ou chimiques qui induisent des transformations, des dégradations ou des agglomérations (**Labanowski, 2004**).

II.2.1. Charges organiques totales des eaux de surface.

Les concentrations du carbone organique total (COT) dans les eaux naturelles à travers le monde peuvent varier en fonction des eaux naturelles de 0.5 (cas de l'eau de mer) à 30 mg/l (cas des marécages). Dans le cas des eaux superficielles, les valeurs généralement rencontrées vont de 2 à 10 mg/l (**Achour, 2001**).

Dans le cas des eaux de surface algériennes, la matière organique est généralement évaluée par des paramètres globaux (l'oxydabilité au KMnO_4 , DCO, DBO_5). Elle reste dans des limites acceptables (10 à 50 mg/l en DCO) tant qu'elle représente la charge naturelle de ces eaux de surface. De même, la détermination du paramètre tannins-lignines qui représente la teneur en substances humiques a donné pour plusieurs eaux de surface, des valeurs entre 5.8 et 12.3 mg/l. Ces substances représenteraient donc 60 à 90% du COT de certaines eaux de barrages (**Achour, 1992**). Le tableau 10 présente les teneurs en matières organiques dans quelques types d'eaux de

surface algériennes. Les valeurs des différents paramètres organiques semblent indiquer qu'à l'heure actuelle, les composés organiques naturellement présents dans les eaux de surface tels que les substances humiques sont encore majoritaires, tout au moins pour les eaux de barrage que nous avons présentées. Toutefois, les données disponibles semblent indiquer une pollution organique de plus en plus importante du fait de l'insuffisance de protection de ces eaux (**Achour et Moussaoui, 1993**).

Tableau 10 : Teneurs en matières organiques dans quelques eaux de surface algériennes (**Achour et Moussaoui, 1993**).

Paramètres	Eau du barrage Kaddara	Eau de retenue Souk-El-Djemaâ	Eau de rivière Sebaou
Oxy. KMnO ₄ (mg O ₂ /l)	5,20 - 6,40	6,30 - 6,40	7,60 - 8,40
DCO (mgO ₂ /l)	13,5 - 19,4	17,6 - 20,5	37,6 - 50,5
Tannins-lignines (mg SH/l)	5,80 - 6,70	6,80 - 9,70	10,9 - 12,3
DBO ₅ (mgO ₂ /l)	1,22 - 2,52	1,93 - 2,87	05,70
COT (mg C/l)	5,00 - 5,10	5,30 - 5,60	18,20

II.2.2. Classification globale des substances organiques des eaux de surface.

La matière organique est scindée en deux grands ensembles, les substances humiques et les substances non humiques.

Cette classification d'ordre expérimental est liée aux procédés d'extraction utilisant les propriétés adsorbantes des résines non ioniques de type XAD et de l'échange d'ions (**Thurman, 1985**).

Le tableau 11 présente les catégories de composés organiques les plus fréquemment rencontrés dans les eaux de surface.

Tableau 11 : Liste des principaux constituants de la matière organique (Matar, 2012).

	Fraction hydrophobe	Fraction hydrophile
Acides	Substances humiques <ul style="list-style-type: none"> • acides humiques • acides fulviques Acides aromatiques simples Complexes carbohydrates-SH Polyphénols oxydés Acides gras Tannins Polyphénols Flavonoïdes Vanillines Phospholipides	Acides hydrophiles Acides carboxyliques simples Carbohydrates oxydés avec des groupements COOH Protéines Acides aminés Adénosine di- et tri-phosphates Inositol et autres sucres phosphatés
	Substances Humiques (SH)	Substances Non Humiques (SNH)
Neutres	Hydrocarbures Caroténoïdes Chlorophylle Cétones Alcools Protéines Phospholipides	Sucres simples Polysaccharides Alcools Cétones Ethers Protéines Acides aminés Urée
Bases	Peptides Protéines	Sucres aminés Pyrimidines Purines Acides aminés Peptides Protéines Amines de faible masse moléculaire

II.2.2.1. Les substances humiques.

Les substances humiques se retrouvent fréquemment dans les sols, les eaux de surface, le compost, les sédiments marins et lacustres et les tourbières. Ce sont des mélanges très complexes de matières organiques (MO) hétérogènes de couleur jaune à noire. Ces substances qui constituent un groupe complexe de macromolécules biochimiquement stables sont issues de multiples étapes de dégradation de la matière organique dissoute (MOD) fraîche et sont caractéristiques de la MOD plus mature, dite humifiée. Ces substances sont également appelées matière organique réfractaire, en raison de leur faible (mais non nulle) biodégradabilité (**Duursma et Dawson, 1981**). Selon l'IHSS (International Humic Substances Society), les substances humiques aquatiques sont définies de manière opérationnelle comme étant des substances hydrophobes isolés d'une eau acidifiée par adsorption sur résines non-ioniques de type XAD-8 (**Thurman et Malcolm, 1981**). La concentration et la distribution des composés humiques dans les différents milieux aquatiques dépendent fortement des divers facteurs écologiques et environnementaux qui vont contrôler leur formation et leur minéralisation. Ils sont considérés comme très résistants à la dégradation microbienne et peuvent rester très longtemps dans la colonne d'eau avant d'être minéralisés. Les

substances humiques constituent un mélange de macromolécules caractérisé par une grande variété de groupements fonctionnels (groupements azotés (amine primaire, imine, etc.), groupements oxygénés aliphatiques (acides, aldéhydes, cétones, etc.) et groupements oxygénés aromatiques (phénol, quinone, etc.)) et présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique (**Maccarthy et Malcolm, 1989**). Elles présentent le caractère le plus aromatique de la MOD et des rapports C/H, C/O et C/N plus importants que les autres composés de la matière organique dissoute. Les substances humiques aquatiques sont des polyanions dont le degré d'ionisation dépend du pH du milieu. Elles sont classées selon leur solubilité en deux grandes catégories les acides fulviques, et les acides humiques (**Hayase et Tsubota, 1984**).

II.2.2.1.1. Principales caractéristiques des substances humiques aquatiques.

a. Définition.

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 (**Aiken et al, 1985**). Elles représentent la fraction la plus importante de la charge organique des eaux naturelles, soit 60 à 90 % du COT (**Thurman et Malcom, 1983 ; Dossier et al, 1996**). Les SH proviennent de l'oxydation chimique et biologique de polysaccharides, de protéines et dérivés de tannins et lignines puis de leur polymérisation. Elles sont peu biodégradables et peuvent demeurer stables pendant de longues périodes (100 à 1000 années) dans les systèmes aquatiques (**Achour, 2001**).

b. Caractéristiques chimiques.

Les substances humiques peuvent être opérationnellement divisées en deux groupes, fonctions de la solubilité à différents pH (**Garnier, 2004**).

✚ Les acides humiques (AH) : Insolubles à pH acide.

✚ Les acides fulviques (AF) : Solubles à la fois dans un acide et une base.

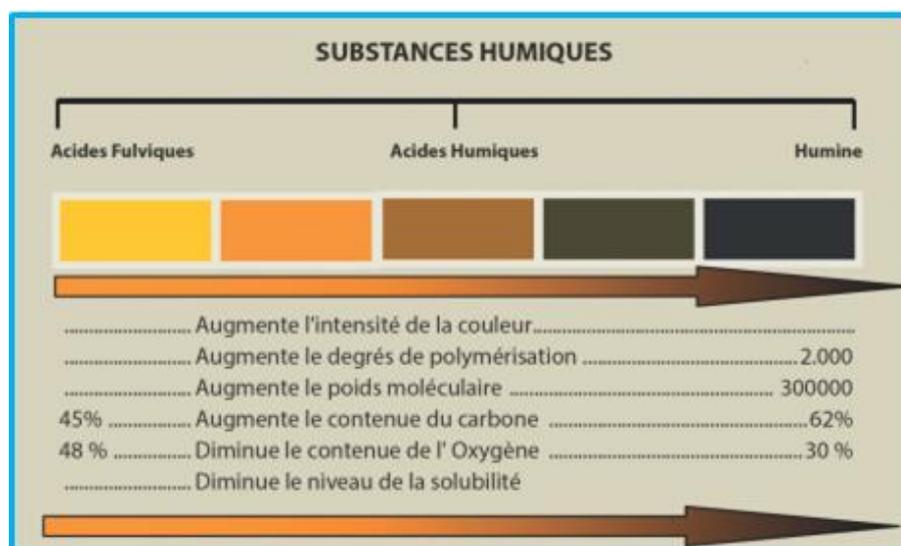
La formule chimique moyenne serait pour les acides humiques $C_{10}H_{12}O_5N$ et pour les acides fulviques $C_{12}H_{12}O_9N$ (**Piccolo et Stevenson, 1982**). Le rapport O/C est environ 0,5 pour les acides humiques et 0,7 pour les acides fulviques. Cette relative richesse en oxygène des acides fulviques par rapport aux acides humiques est due à un plus grand nombre de fonctions carboxyliques et à une plus grande abondance d'hydrates de carbone (**Achour, 2001**). Ils représentent la fraction la plus importante des substances humiques des eaux naturelles, soit environ 80 à 85% (**Thurman, 1985**). Les deux éléments majeurs des acides humiques et acides fulviques sont le carbone et l'oxygène. Leurs teneurs ainsi que celles de l'azote, l'hydrogène et le soufre sont reprises dans le tableau 12.

Tableau 12 : Composition élémentaire des SH, AH, et AF (Gossart, 2001).

Elément	Substances humiques	Acides humiques	Acides fulviques
Carbone %	40 - 60	53,8 - 58,7	40,7 - 50,6
Oxygène %	30 - 50	32,8 - 38,3	39,7 - 49,8
Hydrogène %	4,0 - 7,0	03,2 - 06,2	03,8 - 07,0
Azote %	0,5 - 2,0	00,8 - 04,3	00,9 - 03,3
Soufre %	< 1	00,1 - 01,5	00,1 - 03,6

Les substances humiques ont la particularité d'absorber à la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter de bande caractéristique d'absorption (Doré, 1989). Pour les substances humiques de même origine et à concentrations identiques, les acides humiques présentent une absorbance supérieure à celles des acides fulviques (Lefebvre, 1990).

Les propriétés générales des substances humiques sont résumées dans la figure 3. Il faut signaler que les propriétés chimiques des substances humiques sont directement associées à leurs fortes teneurs en groupements fonctionnels carboxyliques (4 à 6.8 meq/g de SH) et hydroxyles (0.7 à 3.8 meq/g de SH) (Croué, 1987 ; Norwood et Christman, 1987).

**Figure 03** : Classification et propriétés générales des substances humiques (Gossart, 2001).

Ce qui a pour conséquences l'intervention de ces substances dans l'équilibre ionique des eaux naturelles ainsi que dans des phénomènes d'adsorption et de complexation vis-à-vis de composés organiques (protéines, pesticides, plastifiants) ou minéraux (métaux lourds, sels d'aluminium, ...).

c. Structure des substances humiques.

La base des molécules humiques est construite d'une chaîne carbonée à structure complexe et aux liaisons directes (carbone-carbone) ou par des ponts d'azote ou d'oxygène, et qui se caractérise par un grand nombre de groupes aromatiques. Ces groupes peuvent présenter jusqu'à 35% du carbone organique (**Gossart, 2001**). Ils sont reconnus comme étant la cause de la forte réactivité des SH (**Norwood, et Christman, 1987**). Les groupes fonctionnels qui siègent sur la chaîne carbonée, et qui peuvent être acide (acide carbonique, phénol, ...), alcalins (amine, imine, ...), ou neutres (alcool, aldéhyde, cétone, ...), déterminent les propriétés des substances humiques. Cette structure aura un rôle important à jouer dans les interactions électrostatiques entre les différents ions et les substances humiques. Les SH forment des solutions colloïdales ; cela permet aux molécules, même en état dissous, d'exposer leurs surfaces aux différentes réactions, notamment aux processus d'adsorption (**Labanowski, 2004**).

II.2.2.1.2. Effets indésirables des substances humiques.

Les composés humiques ne sont pas toxiques en tant que tels, mais leur présence dans l'eau pose de sérieux problèmes :

- ✚ En conférant à l'eau une coloration jaunâtre-brunâtre (**Mazet et al, 1992**).
- ✚ En participant à l'acidification des eaux faiblement minéralisées (**Lefebvre, 1990**).
- ✚ En formant, lors de la chloration des eaux, des composés mutagènes et cancérigènes tels que les THM (**Achour, 1992 ; Kuivinen et Johnsson, 1999 ; Takanashi et al, 2001**).
- ✚ En se complexant avec les matières organiques toxiques tels que les pesticides (**L'Hopitault et Pommery, 1982**), et les métaux lourds tels que le cadmium (**Pommery et al, 1988**), et le mercure (**McKnight et al, 1983 ; L'Hopitault et al, 1981**) ; et d'en assurer ainsi leur transport.
- ✚ En consommant des taux très élevés de réactifs chimiques (**Legube, 1996**).

II.2.2.2. Les substances non humiques.

Les substances non humiques (SNH) sont définies opérationnellement par l'ensemble des molécules non retenues sur les résines XAD-8 (**McKnight et al., 1985**). Elles représentent une fraction toute aussi hétérogène que les substances humiques. Selon (**Leenheer, 1981**) cette fraction semble caractérisée par un ensemble d'acides organiques simples (acides gras volatils), de polyélectrolytes complexes riches en groupements hydroxyles et carboxyles, de sucres sous forme acide (acides uronique, aldonique, polyuronique) ainsi que des structures de type carbohydrate. Des travaux mettent en évidence une plus grande proportion en structures protéiniques caractérisant ainsi une origine biologique algale ou bactérienne fortement marquée au sein de cette fraction (**Croué et al., 2003 ; Pernet-Coudrier, 2008 ; Pernet-Coudrier et al., 2011**).

Ces substances organiques, de faible poids moléculaire, sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les

micro-organismes (**Ishiwatari et al., 1995**). De par la difficulté pour les analyser et les extraire du milieu afin de mieux les caractériser, ces SNH sont peu étudiées (**Violleau, 1999 ; Labanowski, 2004 ; Pernet-Coudrier, 2008**).

Ce groupe de substances non humiques inclue aussi la majorité des micropolluants organiques, à l'état de traces. La plupart de ces composés sont introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine, (**Labanowski, 2004**).

Parmi ces micropolluants, les premières substances recherchées et détectées ont été les pesticides. Dans les années 1940, sont apparus les premiers pesticides de synthèse sur le marché. Les pesticides, classés selon leur rôle biologique, regroupent les insecticides, les fongicides, les herbicides, les acaricides, les nématocides, les rodenticides, les corvicides, etc. (**Brun et Mac Donald, 1980**). Ce sont le plus souvent des dérivés chlorés, identifiés et mesurés à des teneurs de 1 à 20 µg/l dans les eaux de la Nouvelle-Orléans et de 10 à 20 µg/l dans les eaux de lacs et de rivières de l'Europe centrale et orientale (**Kruithof et al., 1994**).

Parmi les composés azotés, des urées substituées et des triazines ont été identifiées à des concentrations de 1 à 15 µg/l dans les eaux françaises (**Malleval et al, 1982**). D'autres composés organiques aliphatiques ou aromatiques (phénols, acides benzoïque, salicylique, acides aminés, cétones, acides oxalique, ...) de faible poids moléculaire, peuvent se retrouver à l'état libre ou imbriqués dans des structures de polymères organiques. Parmi ces composés, certains présentent des structures similaires aux composants structuraux des substances humiques. La présence de ces petites molécules dans les eaux de surface serait le résultat de la décomposition des tannins lignines et également des substances humiques (**Morris, 1975**).

Ainsi, des teneurs significatives en acides aliphatiques et aromatiques carboxyliques ont été détectées dans les eaux de la rivière Mississippi (**Hullet et Eisenreich, 1979 ; Hullet, 1979**).

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

Ces haloformes apparaissent le plus souvent au cours du traitement sous l'effet de l'action du chlore sur certaines fonctions des matières organiques (**Rook, 1974 ; Norwood et Thomson, 1985**). Ces composés sont suspectés d'être mutagènes et/ou cancérigènes. Les plus douteux sont les trihalométhanes : Chloroforme, Dichlorobromométane, Chlorodibromométane, Bromoforme. L'identification de ces composés s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse (**Le Cloirec et al., 1983**).

La pollution par les hydrocarbures aromatiques ces dernières années a contribué à l'augmentation de la charge organique non humique des eaux de surface. Parmi ces composés en trouvent les amines aromatiques (**Yang et al., 2019**).

Les amines aromatiques constituent une classe de composés chimiques qui dérivent d'hydrocarbures de la série aromatique tels que le benzène, le toluène, le naphthalène, l'anthracène et le diphenyle, par remplacement d'au moins un atome d'hydrogène par un groupement amino ($-NH_2$). Les amines aromatiques sont utilisées dans de nombreuses industries. La population générale peut être également exposée à ces amines, en raison du tabagisme ou lors d'apports alimentaires. Les voies de contamination peuvent être cutanée, respiratoire et digestive. On considère que les amines aromatiques représentent, des substances chimiques à l'origine de l'essentiel des cancers professionnels de la vessie. L'origine professionnelle de ces cancers reste insuffisamment recherchée, ce qui participe, avec les difficultés d'identification des expositions, à la sous déclaration de ces cancers (**Imbernon, 2003**).

Les effets toxiques aigus retrouvés peuvent être une méthémoglobinémie (aniline), une anémie hémolytique, une hépatite, une rhabdomyolyse avec insuffisance rénale, une cardiomyopathie ou une atteinte oculaire. Les effets chroniques peuvent être une irritation, une sensibilisation cutanée ou respiratoire (paraphénylène diamine). Un certain nombre de ces composés (benzidine, 2-naphtylamine) sont connus pour être cancérogènes chez l'homme.

Le tableau 13 présente les principales familles de micropolluants susceptibles d'être présents dans les eaux superficielles.

Tableau 13 : Principales familles de micropolluants organiques dans les eaux superficielles (**Legube, 1996**).

Micropolluant	Origine et utilisation	Remarques
Pesticides : - Herbicides - Fongicides - Insecticides, etc.	- Agriculture - Désherbage de voies ferrées, parkings... - Rejets industriels - Accidents (manipulation des produits)	Toxicité très variable selon le composé
Polychlorobiphényles (PCB)	- Industrie - Plastifiants - Isolants électriques - Additifs (peintures, ...)	Accumulation dans les tissus (graisses)
Hydrocarbures polycycliques Aromatiques	- Combustion incomplète de composés organiques et de produits pétroliers (essence, kérosène, ...) - Les amines aromatiques.	Composés cancérigènes
Composés phénoliques	- Rejets industriels (pétrochimie, ...) - Dégradation de la matière organique dans les eaux	Formation des composés sapides (par chloration)
Tensio-actifs	- Rejets d'effluents urbains et industriels	Composés non toxiques (teneur > 0.3 mg/l)
Solvants chlorés volatils	- Origine industrielle - Agents de nettoyage et de dégraissage - Réfrigérants, aérosols.	Formés également lors de la chloration, suspectés d'être cancérigènes
Composés organohalogénés adsorbables	- Rejets industriels - Blanchiment des pâtes à papier par le chlore - Solvants industriels	Formés également lors de la chloration, suspectés d'être cancérigènes
Hydrocarbures	- Rejets d'effluents industriels - Eaux de ruissellement (zones urbanisées)	Problèmes de goût et odeurs, certains sont toxiques (ex : Benzène)

II.2.3. Présence dans les eaux et caractéristiques globales des amines aromatiques.

A l'exception de l'acide anthranilique et de l'acide p-aminobenzoïque, les amines aromatiques ne sont pas naturellement présentes dans l'environnement. Ils peuvent cependant être présents dans les flux de déchets ou les gaz résiduaux des usines dans lesquelles ils sont produits ou utilisés. Des amines aromatiques primaires ont été identifiées dans les mazouts synthétiques et les sous-produits de la gazéification du charbon (**Haugen et al., 1982**). Des matières mutagènes, notamment des anilines, ont été trouvées dans les eaux souterraines d'une zone souterraine de gazéification du charbon pendant au moins deux ans (**Timourian et al., 1982**).

II.2.3.1. Propriétés chimiques et pollution par les amines aromatiques.

II.2.3.1.1. Généralités.

a. Les amines aromatiques : présentation générale.

Les amines aromatiques sont des hydrocarbures aromatiques dans lesquels un hydrogène au moins est remplacé par un groupement amine. Ce sont des composés solides ou liquides à température ambiante, peu solubles dans l'eau, peu volatils. On regroupe les amines aromatiques dans une même famille chimique mais leur toxicité varie d'une substance à l'autre. Le terme « aromatique » a initialement désigné une famille de substances possédant une odeur caractéristique souvent agréable, mais le mot qualifie aujourd'hui la structure physique de ces composés (**Olivier, 2015**).

b. Usages et voies d'exposition de l'organisme.

On utilise les amines aromatiques dans la fabrication de produits colorants, pharmaceutiques, dans l'industrie du caoutchouc et des matières plastiques (accélérateurs et antioxydants). Certains dérivés sont utilisés pour améliorer la résistance à la chaleur de résines, ou comme intermédiaires de synthèse dans la production de certains pesticides (chlordiméform – utilisation de la 4-chloro-ortho-toluidine) (**Shuker, 1987**).

Les voies d'exposition aux amines aromatiques sont à la fois orale (mains souillées), respiratoire (inhalation de fines particules, vapeurs...), digestives (aliments), mais la principale voie d'exposition est la voie cutanée. La prédominance de la toxicité par voie cutanée en milieu professionnel impose une surveillance biologique des expositions par le médecin du travail, en plus d'une surveillance des atmosphères de travail (**Dufresne, 2000**).

c. Cancers et amines aromatiques : agents, mélanges et circonstances d'exposition.

Il existe de nombreuses amines aromatiques cancérigènes avérés ou suspectés de l'être. Certaines font l'objet d'un classement par l'Union européenne et par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC). Le classement par le CIRC peut concerner des molécules isolées ou en mélange, mais aussi des circonstances d'exposition préoccupantes (industries, métiers). L'action cancérigène de certaines amines aromatiques est à effet cumulatif. Latence d'apparition de 15 à 20 ans (**INRS, 2022**).

Quatre amines aromatiques sont des cancérogènes avérés pour la vessie, classés dans le groupe 1 du CIRC : la 4-amino biphényle, qui est utilisée dans la fabrication du caoutchouc ; la benzidine (4,4' - diaminobiphényle) et la β -naphtylamine (2 - naphtylamine), qui sont utilisées pour la fabrication des pigments et des colorants ; le méthylène-4, 4bis (chloro-2 aniline), qui est utilisé dans la fabrication de certains polyuréthanes. Les trois premières sont également classées en catégorie 1 par l'Union européenne. Leur production et utilisation industrielles ont été interdites (1989) suite à des études sur les travailleurs de l'industrie chimique révélant, dans les années 50, leur responsabilité dans l'apparition de cancers de la vessie (**Imbernon, 2003**)

Le processus de fabrication de l'auramine (utilisé comme antiseptique puis comme produit de synthèse de colorants) a été identifié comme étant associé à une augmentation du risque de cancer de la vessie (groupe 1 du CIRC), sans qu'un agent responsable unique puisse être isolé. L'utilisation de produits qui en contiennent est aujourd'hui interdite en France pour la teinture des textiles, mais elle est toujours d'actualité dans certains pays. Le magenta (mélange de 3 colorants) est également classé 1 par le CIRC (**Petit et al, 2005**).

Le métier de peintre est également classé cancérogène avéré (groupe 1) par le CIRC pour les cancers de la vessie, du poumon, et pour le mésothéliome, du fait, entre autres, de la présence d'amines aromatiques dans les solvants utilisés dans les peintures. L'industrie du caoutchouc l'est de la même façon pour les cancers de la vessie et les leucémies (**CIRC, 1982**).

Parmi les cancérogènes probables (groupe 2A du CIRC), le CIRC a identifié une amine aromatique employée comme intermédiaire de synthèse des colorants azoïques et du pesticide chlordiméform (insecticide) : la 4-chloro-ortho-toluidine. Les métiers de coiffeurs et de barbiers sont également classés 2A, du fait de la manipulation de colorants contenant des amines aromatiques qui augmenteraient les risques de cancers de la vessie (**CIRC, 2010**).

Le groupe des cancérogènes possibles (2B) comprend une vingtaine d'amines aromatiques, ainsi que le travail dans l'industrie textile qui pourrait être un facteur de risque de cancer de la vessie du fait l'exposition à des colorants.

Selon les données EUROSTAT en matière de cancers professionnels pour l'année 2001 ; l'exposition professionnelle aux amines aromatiques a été responsable de 23% des cancers de la vessie (industries du caoutchouc, des cosmétiques, des pesticides, emploi de substances colorantes, plasturgie) (**EUROGIP, 2010**).

I.2.3.1.2. Propriétés chimiques des amines aromatiques.

a. Ce sont des bases.

Leur caractère basique, aptitude d'une molécule ou d'un ion à capter un proton, est dû à la présence d'un doublet libre d'électrons sur l'atome d'azote. La délocalisation de ce doublet vers le noyau aromatique rend les amines aromatiques moins basiques que leurs homologues

aliphatiques. On peut expliquer de la même manière la décroissance de la basicité des amines (I) aux amines (II), les amines (III) n'ayant plus du tout de caractère basique.

Remarque : L'aniline est très soluble dans l'eau en milieu acide ; elle se transforme en son acide conjugué, l'ion phénylammonium ou l'ion anilinium.

b. Caractère nucléophile des amines aromatiques.

La présence du doublet libre de l'azote explique aussi pourquoi les amines sont attirées par les sites pauvres en électrons : $R^{+d}-X^{-d}$ ou $R^{+d}-OH^{-d}$. C'est leur caractère nucléophile.

II.2.3.2. Cas particulier de l'aniline dans les eaux.

L'aniline est une matière première chimique clé largement utilisée dans la production de colorants synthétiques, de produits pharmaceutiques, d'additifs pour caoutchouc, de pesticides et d'herbicides, et se retrouve souvent dans l'environnement (**Yang et al, 2019**).

a. Historique.

L'aniline a été isolée pour la première fois en 1826 par Otto Unverdorben par distillation de l'indigo. Celui-ci la baptisa crystalline. En 1834, Friedrich Runge parvint à isoler du goudron de houille une substance qui une fois traitée par du chlorure de chaux prend une couleur bleue. Il la baptisa kyanol ou cyanol (**Radau, 1874**).

En 1841, C. J. Fritzsche obtint une substance huileuse en traitant de l'indigo avec de la potasse, qu'il baptisa aniline, d'après le nom d'une plante produisant de l'indigo, *Indigofera anil*. Le mot « anil » est lui-même issu des termes sanskrits *nīla*, bleu profond, et *nīlā* plante d'indigo. A peu près en même temps, N.N. Zinin découvrit que la réduction du nitrobenzène permet d'obtenir une base qu'il baptisa benzidam. Par la suite, August Wilhelm von Hofmann étudia ces différentes substances et démontra en 1855 qu'elles sont identiques. La première utilisation d'aniline à l'échelle industrielle concerna la fabrication de la mauvéine, un colorant violet découvert en 1856 par William Henry Perkin (**Ball, 2010**).

b. Origines et teneurs dans les eaux.

L'aniline peut être fabriquée à partir du benzène en deux étapes. Au cours de la première étape, le benzène subit une nitration (substitution électrophile aromatique utilisant de l'acide nitrique) pour former du nitrobenzène. Au cours de la seconde étape, le nitrobenzène est réduit pour former l'aniline. Une grande variété de réactifs réducteurs peuvent être employés au cours de cette seconde étape, dont notamment du dihydrogène (en présence d'un catalyseur), du sulfure d'hydrogène, ou des métaux comme le fer, le zinc ou l'étain (**Blanchet, 2022**).

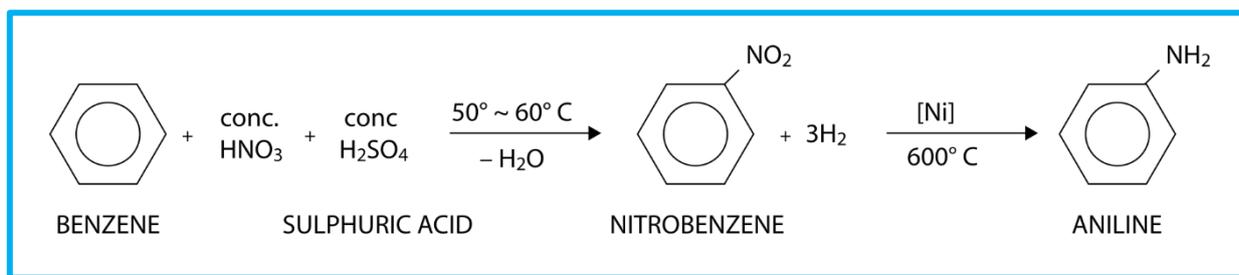


Figure 04 : Fabrication de l'aniline à partir du benzène en deux étapes (Shuker, 1987).

La contamination par les amines aromatiques monocycliques des eaux fluviales a été signalée dans plusieurs pays, dont l'Allemagne, où les contaminants trouvés comprennent l'aniline (0,5 à 3,7 µg/l) attribuée aux déchets chimiques industriels ; la N-méthylaniline (0,8 à 1,1 µg/l) et o-toluidine (0,3 - 1 µg/l) (Neurath et al., 1977). Dans le cas des Pays-Bas, les concentrations moyennes annuelles dans plusieurs rivières en 1971 ont été déterminées ; pour l'aniline (< 0,1 - 4 µg/l) et certaines anilines chlorées (< 0,1 - 1 µg/l) (Greve et Wegman, 1975). Aux États-Unis, l'aniline a été identifiée même dans l'eau potable (CIRC, 1982).

c. Caractéristiques physico-chimiques.

L'aniline est une amine primaire aromatique dérivée du benzène, connue également sous les noms de aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine. C'est un composé organique aromatique de formule chimique : C₆H₅-NH₂ et un pKa = 4,6 à 25 °C. Il se présente sous forme d'un liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique ; devient brun lors d'exposition à l'air ou la lumière. L'aniline est une base faible. La délocalisation du doublet non-liant de l'atome d'azote sur le cycle aromatique fait que la forme protonée de l'aniline est moins favorisée que dans le cas des amines aliphatiques (plus basiques). Elle réagit avec les acides forts en formant des sels contenant l'ion anilinium (C₆H₅-NH₃⁺). Elle réagit également avec les halogénures d'acyle (par exemple le chlorure d'éthanoyle) en formant des amides. Les amides formés à partir de l'aniline sont parfois nommés anilides, comme l'acétanilide (INRS, 2022).

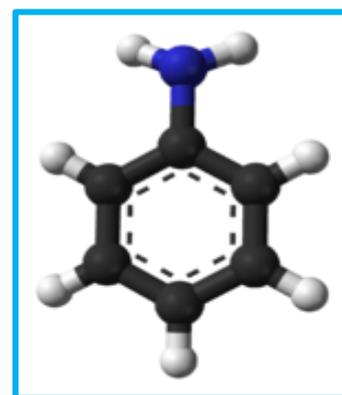


Figure 05 :

Représentation de l'aniline en Model 3D (Barret, 2018).

L'aniline, comme toutes les amines, est facilement oxydable. Son oxydation est catalysée par la lumière, la chaleur et les impuretés métalliques et permet la formation de l'azobenzène, composé azoïque coloré. Une fois oxydée, l'aniline prend une couleur brune. Cette réaction impose la conservation de l'aniline dans des flacons bruns, éventuellement sous azote, au frais et en présence de chélateurs et d'antioxydants (Blanchet, 2022).

L'aniline réagit avec les iodures d'alkyle en formant des amines secondaires ou tertiaires. L'acide chromique permet de la transformer en quinone. Elle réagit avec les ions chlorate en présence de sels métalliques (notamment de vanadium) en formant du noir d'aniline. Elle réagit

avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium en formant du chloranile. L'oxydation par le permanganate de potassium produit du nitrobenzène en milieu neutre, de l'azobenzène, de l'ammoniaque et de l'acide oxalique en milieu basique, et du noir d'aniline en milieu acide. Elle réagit avec l'acide hypochloreux en formant du para-amino phénol et du para-amino diphénylamine (**Haynes et al, 2015**).

Tout comme le benzène ou le phénol, l'aniline est réactive par substitution électrophile aromatique. Par exemple, elle peut subir une sulfonation pour former de l'acide sulfonique, qui peut être transformé en sulfonamides (médicaments très utilisés au début du XXe siècle comme antiseptique) (**Barret, 2018**).

II.3. Evolution de la matière organique au cours de traitements physico-chimiques.

La lutte pour éliminer la pollution organique, fait appel à plusieurs armes que le traiteur d'eau peut utiliser séparément ou associées, mais le plus souvent en plusieurs étapes successives. La matière organique n'est pas toujours éliminée, elle est parfois transformée ou dégradée à des composés plus simples, notamment par oxydation. Pour cela, Les principaux moyens à mettre en œuvre sont :

II.3.1. L'adsorption.

L'adsorption met en œuvre des charbons actifs en grain (CAG) ou en poudre (CAP), plus rarement des résines, qui se caractérisent par une très grande surface spécifique (porosité) et par la présence de sites actifs qui vont fixer des molécules dissoutes, les éliminant ainsi du milieu à traiter. Dans une filière de traitement, le CAP est introduit en amont des décanteurs ; quant aux filtres à CAG, ils peuvent être installés (**Legube, 2021**) :

- ❖ Soit à la place des filtres à sable : « filtration sur CAG en 1er étage » (rôles simultanés de clarification et d'affinage). Cette disposition est généralement réservée à des cas particuliers de réhabilitation d'anciennes stations où il est difficile de construire une autre batterie filtrante, le CAG remplace le sable existant, mais il faut alors adapter le lavage des filtres à cette nouvelle situation.
- ❖ Soit après une filtration rapide sur sable et si possible une ozonation : « filtration sur CAG en 2^{ème} étage » (rôle d'affinage principalement, de beaucoup préférable pour l'efficacité et la durée de vie du charbon).

L'efficacité d'un adsorbant s'exprime par sa capacité (masse de micropolluant retenu par unité de masse d'adsorbant) ; on observe cependant une très grande disparité des résultats obtenus entre une détermination faite en laboratoire en utilisant de l'eau distillée, et dans la réalité, lorsque le micropolluant coexiste dans une eau brute avec une matrice organique complexe. Du fait de la grande différence que l'on peut observer entre les concentrations et les masses molaires des différents polluants (MON, pesticides, molécules génératrices de goût...), il faut tenir compte

d'une part des cinétiques d'adsorption, d'autre part des phénomènes de compétition. Ceci conduit le traicteur d'eau à séparer les opérations, avec une élimination aussi complète que possible du COD par coagulation en milieu acide et adsorption sur l'hydroxyde métallique (floc), suivie d'une fixation des molécules résiduelles sur le CAP ou le CAG. La durée de vie du CAG dépend des caractéristiques de fonctionnement et surtout des composés adsorbés. Les produits peu polaires sont bien adsorbés. Les macromolécules de grandes dimensions ont tendance à colmater les pores et à diminuer la durée de vie, car toute la surface n'est pas utilisée.

La structure du charbon intervient aussi : un charbon à pores de petites dimensions (type noix de coco) se saturera vite. 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 (**Julien, 1994**).

II.3.2. Les procédés membranaires.

Ces procédés membranaires sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou micro-organismes en suspension dans un liquide, leur intérêt réside dans un ensemble d'avantages spécifiques. Elles permettent d'accéder à des seuils de séparation inaccessibles par d'autres technologies (rétention totale de bactéries, de virus, de molécules organiques) (**Cheraitia, 2014**).

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**).

II.3.3. L'oxydation et l'oxydation avancée.

II.3.3.1. 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. Mais en raison de sa rémanence et pour des questions économiques et technologiques, le chlore reste encore préférentiellement utilisé à travers le monde (**Khelili, 2016**). 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**). 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**).

L'oxydation par l'ozone transforme les molécules de forte masse molaire en molécules de plus petite taille. Une attention toute particulière devra donc être portée aux caractéristiques des sous-produits ainsi générés car ils peuvent être tout aussi "indésirables" que le produit de départ. C'est le cas notamment pour les pesticides de type triazines (atrazine, simazine) dont le cycle formé par les trois atomes d'azote n'est pas coupé par une oxydation conventionnelle (ozone, ozone plus peroxyde) qui par exemple transforme l'atrazine en déséthyl- ou désisopropyl-atrazine, d'où l'interdiction du procédé Perozone ($O_3 + H_2O_2$) en France pour traiter les eaux contenant des pesticides. On notera cependant l'efficacité de l'ozone vis à vis de molécules organiques comportant des doubles liaisons (solvants chlorés tels que trichloréthylène, tétrachloréthylène) ou des cycles aromatiques, par ex. vis à vis des phénols ou des MON qu'il transforme en molécules plus facilement bio-dégradables ; s'il est suivi par une filtration biologique, il élimine la plupart des précurseurs de THM (**Degrémont, 2016**).

II.3.3.2. Oxydation avancée.

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($HO\bullet$) à température ambiante. Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories (**Legube, 2021**) :

- ✚ Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- ✚ La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $HO\bullet$.
- ✚ La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- ✚ La radiolyse : Des espèces $HO\bullet$, $H\bullet$, sont produites par irradiation à forte énergie des solutions à traiter.
- ✚ Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). Cependant, les procédés d'oxydation avancée demandent souvent un investissement et/ou des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement biologique. Ils sont donc réservés aux polluants non biodégradables (**Krou, 2010**).

II.3.4. La coagulation-floculation.

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

La coagulation-floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une certaine mesure, de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif ou l'oxydation par l'ozone (**Fiessinger, 1980 ; Achour et Guesbaya, 2005**). L'optimisation du procédé de floculation sera fonction des conditions qui peuvent être inhérentes à la phase liquide (pH, force ionique, nature des ions, température, ...) ou aux particules à séparer (nature, taille, charges de surface, ...). Elle pourra être accomplie en jouant sur le type et le dosage du coagulant, le temps de floculation, l'énergie du mélange, la géométrie du réacteur (**Achour et Guesbaya, 2005 ; Hecini, 2016**). Ce procédé est une des voies potentielles et prometteuses pour améliorer l'efficacité et la fiabilité des procédés de clarification (**Hamzaoui, 2017**).

II.4. Etude particulière de l'effet de la floculation sur les polluants organiques.

II.4.1. Rappels sur les principes généraux de la floculation.

II.4.1.1. Définitions et généralités sur le procédé.

a. La coagulation.

Le mot coagulation vient du latin "coagulare" qui signifie "agglomérer" (**Ruthven, 1984**). De façon traditionnelle, la coagulation est définie comme étant le phénomène de déstabilisation des particules en suspension colloïdales stables, pour permettre leur agrégation (floculation) quand le contact a lieu (**Legube, 1996**). Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après floculation par des procédés telle la décantation ou la filtration (**Masschelein, 1996**).

Dans la pratique du traitement des eaux, la coagulation correspond à l'ajout d'une quantité suffisante d'un sel métallique hydrolysable à une eau de surface dans un réacteur sous agitation contrôlée afin de rassembler les matières colloïdales organiques et minérales qu'elle contient sous la forme d'agrégats sédimentables. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes et sont à la fois d'origine physico-chimique (hydrolyse du coagulant, interaction avec les surfaces des colloïdes naturels, structuration des agrégats...) et d'origine hydrodynamique (dispersion du coagulant, croissance/rupture des agrégats en fonction des gradients de vitesse locaux...). Pour expliquer la déstabilisation des particules, et la formation du floc, on fait généralement appel à la théorie de la double couche électrique et aux caractéristiques des solutions colloïdales (**Kurniawan et al, 2006**).

b. La floculation.

C'est la phase d'agglomération (regroupement) des particules déchargées ou déstabilisées (par la coagulation) par une agitation lente qui permet les chocs entre les particules (**Achour, 2001**).

c. Caractéristiques des colloïdes.

Les systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 0.001 et 1 μm (**Desjardins, 1999**) et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu. L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles (**Cardot, 2010**). Les colloïdes sont constitués de :

- ✚ Micelles ou agrégats de molécules, liés par des forces d'attraction électrostatiques.
- ✚ Molécules géantes, formées par polymérisation de petites molécules et qui sont liées par de véritables liaisons chimiques expliquant leur grande stabilité.
- ✚ On classe généralement les colloïdes en deux familles suivant leur comportement vis-à-vis du milieu aqueux (**Ouali, 2001**) :
- ✚ Les colloïdes hydrophiles ont une forte affinité pour les molécules d'eau auxquelles elles s'unissent par liaison hydrogène. Ces colloïdes possèdent des groupements hydrophiles $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, etc. totalement ou partiellement ionisés.
- ✚ Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible.

d. Structure des colloïdes (Théorie de la double couche électrique).

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité des cations : c'est la couche diffuse ou de GOUY. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'une accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard (**Legube, 2021**).

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde.

Dans la couche liée, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de GOUY, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions.

La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelée potentiel zêta. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement. C'est pourquoi, les colloïdes sont très stables et inhibent toute agglomération. Ce potentiel est responsable du comportement électrocinétique de la particule colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule-double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel zêta diminue et la stabilité diminue (Desjardins, 1999).

Il est défini par l'expression : $z = 4. \pi .e.q/D$;

z : potentiel zêta ;

e : épaisseur effective de la couche diffuse ;

q : charge de l'entité mobile, par unité de surface ;

D : constante diélectrique du milieu.

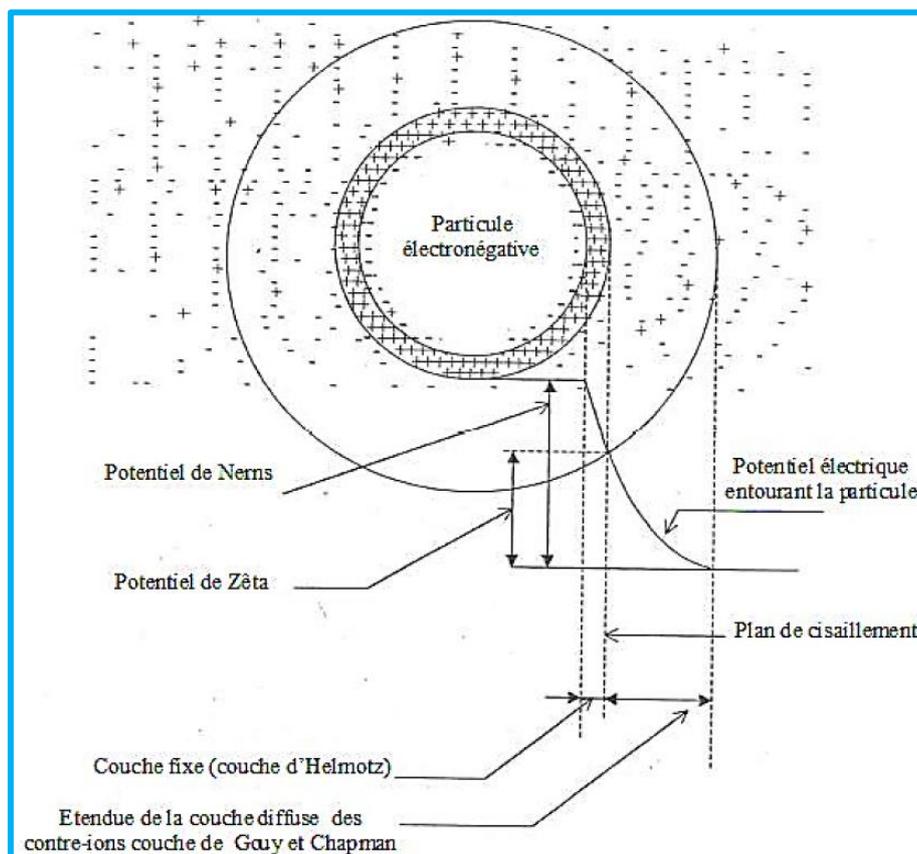


Figure 06 : Représentation schématique de la double couche d'une particule colloïdale (Edeline, 1992).

e. Facteurs de déstabilisations des colloïdes.

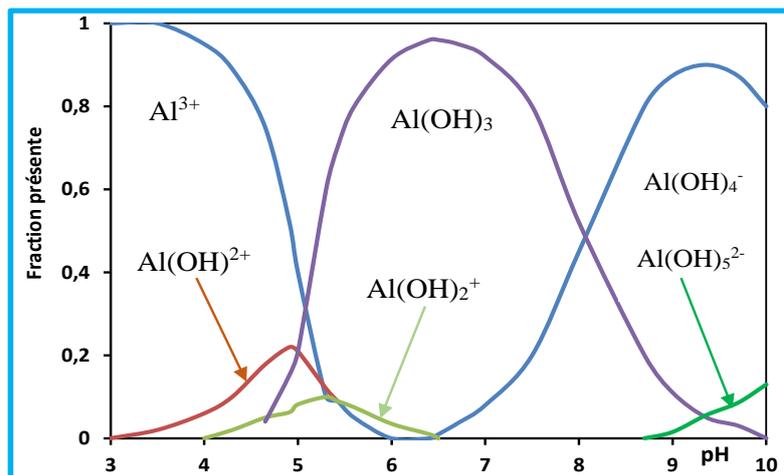
La coagulation est souvent réalisée à l'aide des sels de métaux hydrolysables, principalement, les sels de fer et d'aluminium. Le sulfate d'aluminium par exemple, réagit avec la molécule d'eau selon les réactions d'hydrolyse suivantes :

Tableau 14 : Principales réactions d'hydrolyse de l'aluminium (Amirtharajah et Mills, 1982).

Espèces	Réactions
Al(OH)^{2+}	$\text{Al}^{3+} + 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}^{2+} + 1\text{H}^+$
Al(OH)_2^+	$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$
Al(OH)_3	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+$
Al(OH)_4^-	$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_4^- + 4\text{H}^+$

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 dépende étroitement du pH du milieu, comme le montre la figure 7.

**Figure 07** : Diagramme de solubilité de l'aluminium en fonction du pH (Sullivan et Singley, 1968).

II.4.1.2. Mécanisme de déstabilisation et réactions d'hydrolyse du coagulant.

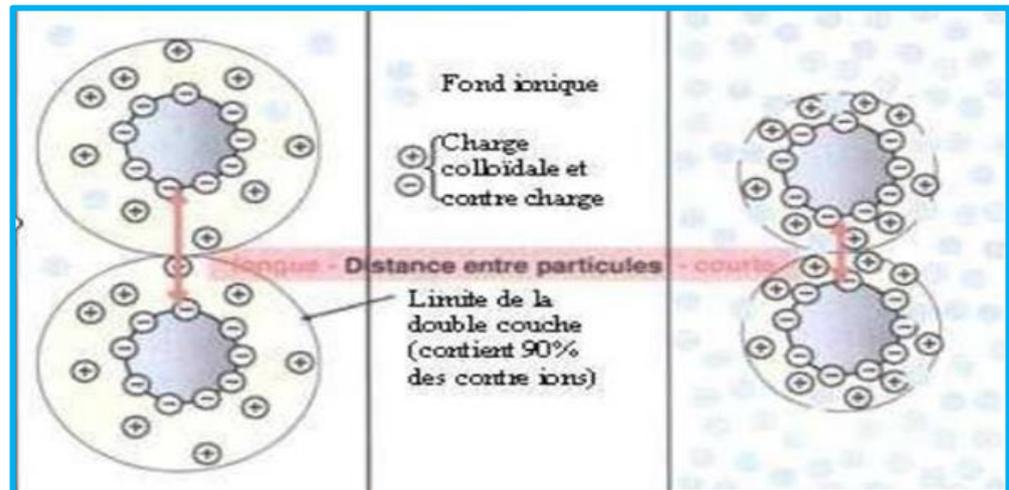
La coagulation est la première étape de déstabilisation des suspensions colloïdales ; elle résulte de l'addition de réactif chimique à cations polyvalents (coagulant) dans les dispersions aqueuses afin de permettre l'agrégation des particules dispersées. Plusieurs mécanismes interviennent simultanément lors du processus de coagulation ; parmi ces mécanismes, on citera (Sekiou, 2013) :

a. Compression de la double couche (Coagulation électrostatique).

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la charge de la surface ne change pas si la charge est causée par une imperfection du cristal comme dans le cas des particules d'argile. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en

favorisant sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsives de la double couche au sein du colloïde, entraînant une réduction de la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de Van der Waal's de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules. A une concentration d'électrolyte élevée la force de répulsion disparaît et l'agglomération des particules se fait rapidement. Mais, aucune restabilisation des particules due à une inversion de charges ne devrait apparaître après ajout d'un surplus de coagulant (**Benfield et al., 1982**).

Figure 08 :
Représentation schématique de la compression de la couche diffuse (**Ezziane, 2007**).

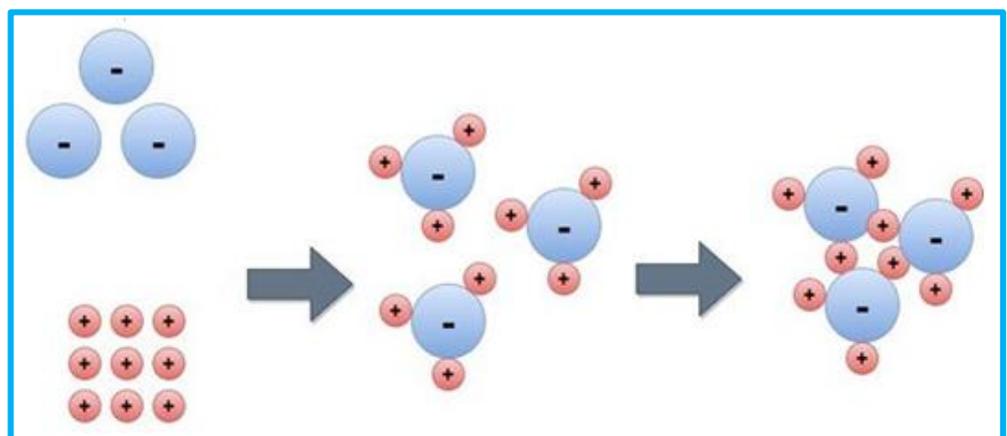


b. Adsorption et neutralisation des charges.

Les particules colloïdales peuvent être déstabilisées par adsorption (ou dépôt) à leur surface, des ions provenant du colloïde lui-même ou de ces produits de réactions avec l'eau. Il peut en résulter ainsi une neutralisation de la charge colloïdale et de la précipitation du colloïde.

Du fait de la non spécificité de l'adsorption, plus de charges que possible peuvent être adsorbées afin de neutraliser la charge de surface, mais dans ce cas, la dose active du coagulant est étroite et, elle obéit à une relation stœchiométrique, tout excès du réactif mène à la restabilisation du colloïde par inversion du signe de la charge électrique (**Sekiou, 2013**).

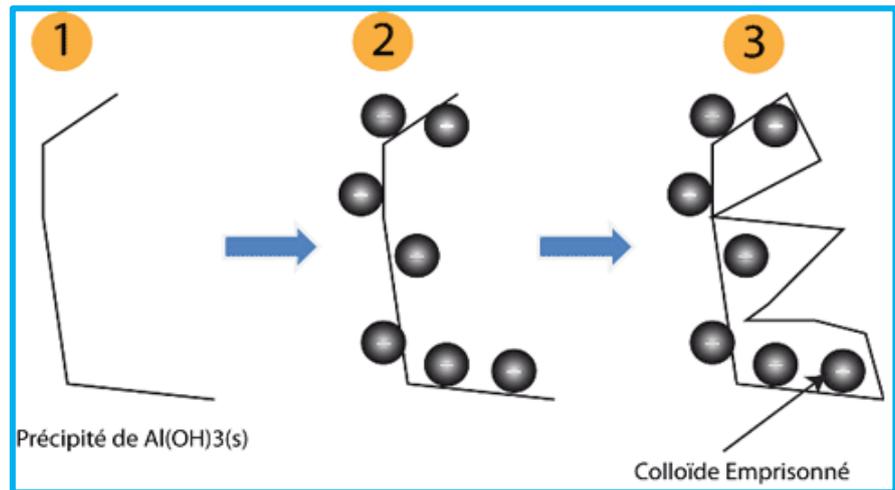
Figure 09 :
Coagulation par neutralisation de charges (**Akhter, et al, 2021**).



c. Emprisonnement des particules dans un précipité.

Dans ce cas, la déstabilisation des suspensions se fait selon un processus d'emprisonnement et d'entraînement des particules dans un précipité (Sweep coagulation). Ce processus n'est plus stoechiométrique et ne dépend plus de la charge du coagulant (**Edeline, 1992**).

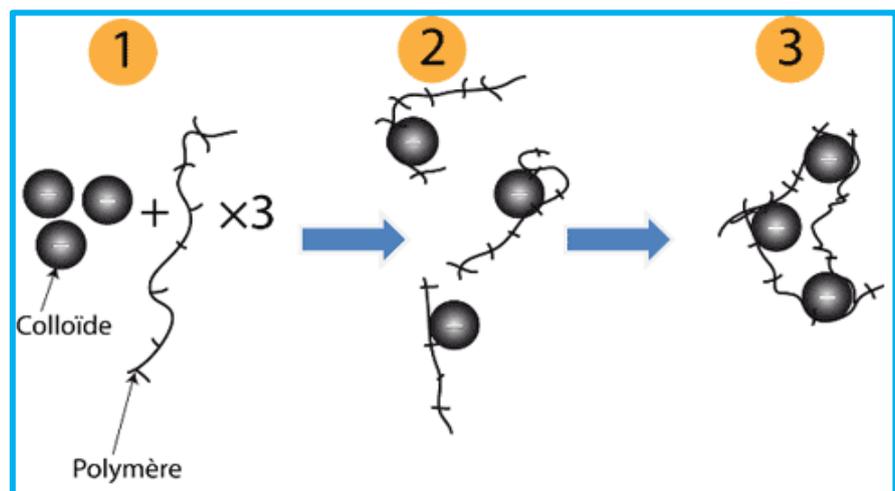
Figure 10 : Emprisonnement des particules dans un précipité.



d. Adsorption et pontage.

Ce phénomène, inexplicable à l'aide de la théorie électrique peut toutefois être expliqué par le pontage. Les molécules de polymères, très longues constituent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales. Les molécules de polymères peuvent ainsi adsorber une particule colloïdale à une de ses extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. On dit alors que les molécules de polymères forment des ponts. Entre les particules colloïdales, il peut y avoir restabilisation de la suspension, restabilisation imputable à une concentration excessive de polymères. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. (**Desjardins, 1999**).

Figure 11 : Adsorption et pontage interparticulaire.



II.4.1.3. 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, 1999**).

a. Influence du pH.

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement, plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Lorsque la coagulation se produit hors de cette plage optimale, il faut soit augmenter la quantité de coagulant, soit se contenter d'une eau de moins bonne qualité (**Bacha, 2017**).

Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7. Pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acide, chaux ou soude). Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistantes (**Jeckel, 1986**).

b. Influence du coagulant.

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une restabilisation des particules et augmentation du coût d'exploitation. Tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de réactifs ne peut se déterminer facilement. Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta (nécessite un matériel très coûteux), soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de "Jar-Test" (**Amimeur, 2018**).

c. Influence des sels dissous.

L'influence de la minéralisation totale et des sels minéraux a été peu abordée, les études réalisées restent limitées. Nous présentons une énumération de quelques travaux réalisés sur ce sujet. En 1986, Jeckel, (**Jeckel, 1986**), a entrepris d'étudier l'effet des ions sur l'élimination des substances humiques et a montré que la demande en coagulant pouvait diminuer. Le mécanisme proposé serait surtout un effet de pontage entre les substances humiques et les espèces hydrolysées de l'aluminium. L'effet bénéfique du calcium et l'amélioration du rendement d'élimination a été également mis en évidence par les travaux de Wais-Mossa et Mazet, (**Wais-Mossa et Mazet, 1991**), Lefebvre (**Lefebvre, 1990**), Guesbaya et Achour, (**Guesbaya, et Achour, 1998**). Par contre, la présence d'anions tels les sulfates, les chlorures ou les carbonates en forte concentration peut inhiber le procédé (**Guesbaya, 1998 ; Khellili et Mellaoui, 2000**). L'étude faite par Mohammedi (**Mohammedi, 1999**), montre que les coefficients des relations stœchiométriques entre la concentration initiale des substances humiques et la dose optimale de coagulant, sont fortement affectés par la minéralisation et que la composante minérale d'une eau influe considérablement sur la dose de coagulant. **Afoufou et al., (2007)** ont montré également que la

composante minérale de différentes eaux étudiées ; semble influencer sur la dose du coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination. La même étude a montré que les sels constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer les rendements d'élimination de la matière organique à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction.

d. Influence de la température de l'eau.

La température pourrait affecter le processus de coagulation-floculation de manière significative, et notamment l'abattement de la matière organique par le sulfate d'aluminium. L'expérience révèle que durant l'hiver, lorsque la température de l'eau avoisine 0° C, le floc se décante plus difficilement et a tendance à pénétrer plus profondément dans les filtres. Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité ; c'est ce qui explique les difficultés de décantation du floc. On constate en outre que la plage de pH optimale se rétrécit (Desjardins, 1999).

e. Influence de la turbidité.

La turbidité des eaux de surface est en grande partie due à la présence de particules de glaise dont le diamètre varie de 0,2 à 5,0 µm. Il s'agit donc là de grosses particules colloïdales qui peuvent se déposer naturellement. La coagulation de ces particules est assez facile à réaliser lorsqu'on maintient le pH dans sa plage optimale. On peut faire par ailleurs les constatations générales suivantes :

- ✚ Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.
- ✚ Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant. L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.
- ✚ Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile.
- ✚ La matière organique adsorbée sur les particules de glaise n'exerce aucune influence sur la quantité de coagulant nécessaire.
- ✚ Lorsque la turbidité est due à des particules de diamètres variés, il est plus facile d'effectuer la coagulation que lorsqu'elle est imputable à des particules de diamètres sensiblement égaux.
- ✚ La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.
- ✚ Il est toujours plus difficile de coaguler les eaux contaminées par des eaux d'égout domestiques et industrielles, car elles exigent des concentrations de coagulant plus importantes que les eaux non contaminées (Bacha, 2017).

f. Influence du mélange.

Le processus de coagulation-floculation se déroule généralement en deux étapes (**Ezziane, 2007**) :

- ✚ La première étape c'est l'agitation énergique rapide de courte durée. Elle a pour but de favoriser la dispersion et l'homogénéisation des produits injectés dans la totalité du volume d'eau à traiter.
- ✚ La deuxième étape est l'agitation lente, elle a pour but de provoquer les contacts entre les particules pour former des floccs décantables. Cependant, le mélange doit être suffisamment énergique pour engendrer des différences de vitesse de l'eau dans le bassin, mais pas trop. En effet, si tel est le cas, les forces de cisaillement qui s'exercent sur les particules de floc risquent de briser ce dernier, même si la durée du mélange dans un bassin de floculation peut n'être que de 10 min (**Kemmer, 1984**).

II.4.2. Synthèse de travaux sur l'élimination de composés organiques par la floculation.

II.4.2.1. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eau distillée.

a. Elimination de substances humiques.

Différents travaux ont été intéressés à l'élimination en solutions synthétiques des SH commerciales où naturelles. Ces travaux ont montré que :

- Le pH optimal pour l'élimination des SH est acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium. **Van Breemen et al (1979)** soulignent que le meilleur abattement des SH est obtenu pour un pH de 4 à 5 avec le fer tandis qu'avec l'aluminium, il se situe à un pH de 5 à 6 (**Afoufou et al, 2007**).
- La structure chimique des SH joue un rôle important dans la coagulation-floculation. **Babcock et Singer, (1979)** ont rapporté que les acides fulviques sont plus difficilement éliminés que les acides humiques lesquels se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendant plus rapide leur précipitation. **Hall et Pakham, (1965)** ont réalisé que les SH réagissent par leurs groupements carboxyliques et OH-phénoliques avec les espèces hydrolysées d'aluminium chargées positivement pour former des complexes d'humates ou de fulvates de sodium insoluble. **Van Breemen et al., (1979)** ont constaté que les acides fulviques comportant beaucoup de groupements carboxyliques sont préférentiellement éliminés par la coagulation.
- Il y'a souvent une relation entre la concentration initiale en SH et la dose optimale en coagulant (**Afoufou et al, 2007**). La valeur de cette stœchiométrie dépend du pH, du type du coagulant et de l'origine de la matière organique (**Rezeg, 2010 ; Bacha, 2013**). **Randtke et Jespen, (1982)** suite à des essais réalisés sur différents SH avec deux coagulants $Fe_2(SO_4)_3$ et $Al_2(SO_4)_3$ à pH 6, ont confirmé que les acides humiques requièrent moins de coagulant que les acides fulviques. **Jeckel (1985)** a mis en évidence que les fractions de hautes masses moléculaires sont mieux éliminées que les petites. **Kim et al., (1989)** ont réalisé que l'abattement de l'acide fulvique nécessite plus

de coagulant que l'acide humique. **Lefebvre et Legube, (1990)** ont établi à partir des essais de coagulation des SH que l'élimination des fractions de hautes masses moléculaires (acides humiques) est préférentielle et que l'efficacité des rendements dépend du nombre des fonctions acides (carboxyles et hydroxyles) des SH. Les travaux réalisés par (**Hecini et Achour, 2014**), en eau distillée, ont permis de conclure que la structure chimique des substances humiques et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques et carboxyliques ainsi qu'une fonction amine pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. Le rendement maximum d'élimination se situe dans une gamme de pH comprise entre 4 et 5 (pH acides). Elles sont coagulées selon un dosage stœchiométrique. Les mécanismes proposés dans le processus d'élimination des substances humiques tendent vers des réactions de complexations entre ces substances et les composés hydrox-aluminiques solubles sans toutefois négliger les réactions de surface telle qu'une complexation à la surface du précipité amorphe de l'aluminium ou une adsorption avec prédominance d'interactions ioniques.

Tableau 15 : Récapitulation de la stœchiométrie d'élimination de SH par coagulation-floculation (**Ghecham, 2019**).

Caractéristiques	Coagulant	pH	Relation	Références
Nature des SH				
SH Extraites de tourbe	Sulfate d'aluminium	4 à 6	2,86 mg Al/mg SH	Edzwald et al., 1977.
SH commerciales	Sulfate d'aluminium		0,67 mg Al/mg SH	Angbo, J989.
Acides Fulviques	Fer Ferrique	5,5	1 mg Fer/mg AF	Lefebvre, 1990.
Acides Fulviques	Aluminium et Polychlorure	5 à 7	0,5 et 1 mg Al/mg SH	Van Benschoten et Edzwald, 1990.
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2 mg de $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ /mg SH	Achour et Guesbaya, 2005.
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	-	2 mg de $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ /mg SH	Afoufou et al, 2007.
Acide Humique	Sulfate d'aluminium	4 à 9	1 à 9 mg de $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ /mg SH	Bacha, 2013.
Substances Humiques Commerciales	Sulfate d'aluminium	9	3 mg de $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$ /mg SH	Hecini et Achour, 2016.

Les travaux de **Bacha et Achour, (2015)** ont montré que les pourcentages d'élimination de l'acide humique s'améliorent lorsque la concentration initiale de ce composé et les doses de coagulant augmentent. Par ailleurs, les meilleurs rendements d'élimination de l'acide humique ont été obtenus à pH = 4. Les lois stœchiométriques entre la dose optimale de sulfate d'aluminium à

mettre en œuvre et la concentration initiale de l'acide humique ont montré que le coefficient stœchiométrique augmentait du pH acide égal à 4 au pH basique égal à 9.

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).

b. Elimination de substances non humiques.

Bien que la part des micropolluants soit minime (du type phtalates, pesticides, hydrocarbures etc....) en comparaison à la charge organique des eaux de surface, leur élimination a fait l'objet de plusieurs études mais qui sont moins approfondies que celles portant sur la coagulation des SH. Au cours de ces différentes études, les pesticides sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis à vis de l'aldrine, la dieldrine, et le lindane (**Semmens, 1979**), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (**Whitehouse, 1967**). **Thébault (1978)** a testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, ...) de composés de type phtalate. Ses résultats ont abouti à des rendements qui ne dépassaient pas les 30%. Alors qu'en coagulant par le sulfate d'aluminium le même type de composés (dibutylphtale et di-2-éthylhexyl- phtalates), **Morita, (1974)** observe une élimination qui peut être parfois importante (30% à 80%) sur des eaux qu'il avait artificiellement polluées. 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 éliminés. Le taux d'élimination peut être accru pour le phénol et l'acide salicylique respectivement à pH égale à 7 et 6. **Dossier et al., (1994)** ont aussi confirmé que la clarification (coagulation-floculation, décantation et filtration sur sable) peut contribuer dans l'abaissement des acides aminés (de l'ordre de 60%). Les auteurs ont attribué l'élimination observée après la phase de clarification à l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH (à 6.5) suite à l'ajout de l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ favoriserait la neutralisation des protéines et leur précipitation ou leur adsorption sur les floes.

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

Lefebvre et Legube, (1993) ont étudié le comportement des composés organiques simples vis à vis de la coagulation à partir de 17 composés aromatiques (acides et/ou phénols) et 6 diacides aliphatiques. Ces molécules modèles ont été choisies en vue de découvrir le rôle des fonctions

acides (COOH, OH-phénolique) des substances humiques sur leur élimination par coagulation-floculation. Pour les molécules aromatiques, une élimination par le fer à pH= 5,5 n'est obtenue que si celles-ci ont au moins deux fonctions acides en position ortho. Dans le cas des diacides aliphatiques, l'élimination est d'autant moins bonne que la chaîne carbonée entre les deux fonctions acides est grande. **Julien et al., (1994)** ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphтол, acide salicylique, ...) par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs préformés. Les résultats montrent que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation-floculation ni par adsorption sur floccs préformés d'hydroxyde métallique. Les molécules qui possèdent au moins deux groupements fonctionnels principalement en ortho sont plus ou moins éliminées par les deux techniques.

Rahni, (1994) montre que l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation dépend en plus de l'effet du pH et du rapport molaire, de la structure et de la stabilité des complexes formés. En effet, les composés susceptibles de former des complexes bidentés, sont mieux éliminés. C'est le cas des composés aromatiques possédant deux fonctions en ortho. En plus de la complexité des mécanismes de complexation et d'élimination avec le fer, des réactions d'oxydation peuvent se produire pour certains composés. C'est le cas du catéchol, de l'hydroquinone, et de l'acide glyoxalique.

Guesbaya, (1998) et **Achour, (2001)**, d'après des essais conduits en eau distillée sur l'élimination du phénol et du résorcinol par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, mentionnent que les composés organiques simples testés sont apparus comme faiblement éliminés quel que soit la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. Une meilleure élimination a été observée entre un pH 5 et 7 lorsque les composés ne sont pas dissociés, favorisant un phénomène d'adsorption sur les floccs d'hydroxydes d'aluminium. Les fonctions OH et leur position en méta expliqueraient les faibles rendements d'élimination. **Rezeg, (2004)** a étudié l'élimination de plusieurs acides organiques en eau distillée par coagulation au sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus indiquent que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature, du nombre et de 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.

Rezeg, (2004) en travaillant sur des composés aromatiques simples a pu mettre en évidence que l'acide pyroméllitique lequel possède 4 fonctions carboxyliques en position ortho est mieux éliminé par coagulation-floculation. **Hecini et Achour, (2008)** suggèrent que l'efficacité de l'élimination des composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée dépend du nombre et de la position

des groupements phénoliques sur les molécules. Les principaux mécanismes seraient ou bien une adsorption physique, ou bien un échange de ligands ou encore une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium. **Rezeg et Achour, (2009)**, ont montré que le comportement d'élimination de l'acide pyroméllitique est proche des substances humiques vis-à-vis de la floculation par le sulfate d'aluminium. Leurs recherches expliquent l'importante demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements dans le cas de l'acide pyroméllitique en raison de leur nature de composés simple, leur masse molaire, leur faible dimension et leur état dissous.

Les résultats obtenus par **Bacha, (2013)** sur les lois stœchiométriques entre la concentration des composés organiques testés et la dose optimale de coagulant ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des acides choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances et les doses de coagulant augmentent. Les résultats obtenus ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stœchiométrique composé organique /coagulant et ont montré que pour l'acide pyroméllitique, le dosage stœchiométrique augmente en passant du pH=4 à pH=9. Les travaux réalisés par **Hecini et Achour, (2014)** sur les composés phénoliques en eaux minéralisées, ont montré que le rendement d'élimination des composés phénoliques testés est étroitement lié aux paramètres de minéralisation et, plus particulièrement, à la proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale. La réactivité des composés phénoliques vis-à-vis du coagulant pourrait donc être dépendante, non seulement de la structure chimique de ces composés, de l'importance des groupements fonctionnels dans cette structure, mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels de ces composés.

Concernant l'abattement des amines aromatiques sous l'action de la coagulation-floculation, peu de travaux de recherche ont été consacrés à ce sujet. L'étude faite par **Benalia et Amrane, (2002)** a montré que l'aniline, présente un comportement différent de celui des SH et qui peut être attribué d'une part à sa forme dissoute et de faible taille moléculaire et d'autre part à sa structure chimique. Comparée à d'autres composés simples tels que le phénol ou le résorcinol, l'aniline présente des rendements d'élimination non négligeables (aux alentours de 50 %), plus importants aux pH voisins du pK_a de l'ion anilinium, en eau distillée. **Ahmadi et al., (2017)** ont travaillé sur l'élimination de l'aniline dans les eaux usées par coagulation-floculation-décantation simple et une coagulation-floculation suivie d'une flottation à l'air dissous, en utilisant dans les deux cas le même coagulant le PAC (Polychlorure d'aluminium). Dans le premier cas (coagulation-floculation-décantation simple) les rendements d'élimination la plus élevée de l'aniline et de la DCO était de 93,34 % et de 88 % respectivement pour une dose de PAC de 60 mg/l. L'étude a également montré que les pH acides favorisent l'élimination de l'aniline.

II.4.2.2. Synthèse des travaux de l'élimination de la matière organique en eaux minéralisées.

De toutes les études abordées sur l'influence de la minéralisation totale ou de la teneur de certains cations ou anions sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium. En effet, Miller en 1925 (cité par **Bazer-Bachi, 1990**) anticipa déjà quand il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.

Hek et al., (1978) et **Letterman et al., (1979, 1983)** suggèrent que selon la concentration et le pH du milieu réactionnel, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (sweep-floculation) vers les pH basiques soit par adsorption-déstabilisation à pH plus bas. Or, des déplacements de frontières entre ces différentes zones peuvent être observés.

Edward et Amirtharajah, (1985) ont noté que l'ajout des matières minérales permet d'améliorer le rendement d'élimination des substances organiques. **Hundt et O'melia, (1988)** ont rapporté que l'élimination des substances organiques est favorisée plus particulièrement par l'augmentation de la concentration de l'ion calcium lequel a fait l'objet de la plupart des travaux portant sur l'influence des sels minéraux.

Jeckel, (1986) ; **Wais-Mossa et Mazet, (1991)** ont pu mettre en évidence l'influence des espèces minérales sur la quantité de la matière organique éliminée et donc, sur les mécanismes de réaction, en effet :

- ❖ L'effet promoteur du Ca^{2+} et du Mg^{2+} peut s'expliquer par le phénomène de pontage qui se produit lorsque ces ions chargés positivement forment un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives. Ainsi que l'adsorption de l'ion Ca^{2+} sur les floccs d'hydroxyde préformés crée de nouveaux sites ce qui entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption de la matière organique.
- ❖ L'effet inhibiteur de l'ion bicarbonate sur l'efficacité de l'élimination de la matière organique par la coagulation peut être traduit par le déplacement du pH vers des valeurs basiques ce qui favorise la formation des espèces anioniques du métal d'où la mauvaise coagulation.
- ❖ L'adsorption d'autres anions tels que les phosphates et les sulfates sur l'hydroxyde métallique entraîne une inversion de la charge d'où l'effet inhibiteur de ces anions.

Divers travaux ont été menés au niveau du laboratoire LARHYSS à l'université de Biskra au vu desquels, il s'avère que le paramètre minéralisation influence le processus de coagulation-floculation. **Achour et al., (2002)** ont réalisé des essais de coagulation des SH diluées dans des eaux minéralisées suite aux quels ils ont établi que plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec

les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur floc d'hydroxydes Al (OH)₃. **Rezeg, (2004, 2010)** a mis en évidence que les rendements d'élimination des SH diluées dans des eaux de minéralisation différente, augmentent en passant de l'eau la moins minéralisée à l'eau la plus minéralisée alors que les rendements relatifs à l'élimination de l'acide pyroméllitique sont en général moindres et ils augmentent en passant de l'eau la plus minéralisée à l'eau distillée.

Achour et Guesbaya, (2006) ont montré également que la composante minérale de différentes eaux étudiées (eau de Chiffa, Drouh, Hamiz, Chaiba et Ifni) dopées en SH, semble influencer sur la dose du coagulant ainsi que sur le pourcentage d'élimination. Les sels constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer ces rendements à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction (**Afoufou et al., 2007**).

Achour et Guesbaya, (2006), au vu des essais de coagulation au sulfate d'aluminium, aussi bien en eau distillée qu'en eaux minéralisées, ont rapporté que pour toutes les concentrations testées en SH, les résultats obtenus prouvent que le pourcentage d'abattement est important bien que le pH des eaux minéralisées étudiées (7,65 à 8,3) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des SH (4 à 5). En fait, la composition chimique pourrait compenser la diminution du rendement à un pH supérieur au pH optimal. Dans le cas des composés simples **Afoufou, et al., (2007)**, ont étudié l'influence de la variation de la minéralisation sur les rendements d'élimination de l'aniline. Elle présente un comportement différent de celui des SH et qui peut être attribué d'une part à sa forme dissoute et de faible taille moléculaire et d'autre part à sa structure chimique. L'aniline semble moins bien éliminée en présence d'un milieu de dilution de minéralisation variable et notamment en présence d'une dureté considérable.

Les résultats des essais de **Reseg, (2010)** sur la coagulation-floculation de plusieurs acides organiques hydroxylés et/ou carboxyliques, dissous dans plusieurs eaux souterraines, ont montré qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé. Une première catégorie de composés (acides salicylique et pyroméllitique) aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée. La présence d'un nombre important de fonctions carboxyles dans la structure des composés organiques pourrait avoir un effet inhibiteur sur la coagulation-floculation de ces composés en eaux minéralisées. La deuxième catégorie de composés (phloroglucinol, pyrogallol, acide gallique) voyait leurs rendements d'élimination augmenter lorsqu'on passe de l'eau distillée à l'eau la plus minéralisée (eau de Biskra). Dans le même sens, les travaux de **Ghecham, (2019)**, ont montré que les rendements d'élimination de la caféine et de l'histidine sont plus importants en eaux minéralisées qu'en eau distillée.

On ce qui concerne l'abattement des amines aromatiques en eaux minéralisées, **Benalia et Amrane, (2002)**, ont rapporté qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement

influencer le procédé. La floculation de l'aniline aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée, et notamment en présence d'une dureté considérable.

II.5. Conclusion.

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. La majorité de cette charge organique est constituée par les substances humiques, elles représentent en moyenne 40 à 60% du COD, et elles sont divisées en deux sous-ensembles, les acides humiques et les acides fulviques. Ces derniers sont plus solubles que les acides humiques, et représentent la fraction la plus importante des substances humiques. La pollution par les hydrocarbures aromatiques issue du raffinage du pétrole brut, ou de la distillation des goudrons de houille, c'est accentué ces dernières années. Ces produits ont montré une forte toxicité. Les amines aromatiques constituent une classe de composés chimiques qui dérivent d'hydrocarbures de la série aromatique tels que l'aniline, le benzène, le toluène, le naphthalène, l'anthracène et le diphenyle.

Les amines aromatiques sont généralement, des micropolluants organiques, à l'état de traces. La plupart de ces composés sont introduits dans les eaux naturelles directement ou indirectement par l'activité humaine, (**Labanowski, 2004**). L'aniline peut être représentative des substances organiques non humiques et des composés à faible masse moléculaire.

Au vu de cette synthèse bibliographique, il s'avère que l'optimisation de la coagulation-floculation en vue de l'élimination des matières organiques, surtout à l'état dissous, est un sujet qui occupe une large place dans les recherches actuelles. Cette optimisation est basée sur l'étude de l'influence de paramètres réactionnels tels que le pH, la dose et le type de coagulant. Ce procédé est une opération essentielle en traitement des eaux, il constitue la première étape de la phase de clarification. Cependant la coagulation-floculation est bien plus que la seule élimination de la turbidité, c'est aussi l'élimination de la matière organique à l'état dissous et colloïdal.

Malgré son apparente simplicité, le processus de coagulation-floculation fait intervenir divers mécanismes souvent complexes et ce suivant les conditions du pH et le type de coagulant utilisé. Les effets de la structure de la matière organique, de la dose du coagulant et du pH sur l'élimination de la matière organique sont encore largement étudiés. Par contre, l'effet de la minéralisation sur la coagulation de la matière organique a fait l'objet de peu de recherches jusqu'à présent.

Une partie de notre étude expérimentale aura ainsi pour objectif de préciser si les effets de cette minéralisation sera bénéfique ou inhibiteur par rapport au processus d'élimination de composés organiques.

CHAPITRE III :

LA MICROPOLLUTION

MÉTALLIQUE DES EAUX

NATURELLES ET

PROCÉDÉS

D'ÉLIMINATION.

III.1. Introduction.

La pollution de l'environnement aquatique par les substances toxiques d'origine anthropique, en particulier les éléments traces métalliques (ETM), est un des problèmes majeurs auxquels doivent faire face les sociétés actuelles. Ces polluants contaminent les systèmes aquatiques à partir de sources ponctuelles et diffuses (eaux de drainage, eaux usées, effluents industriels et agricoles) (**Djeddi et al., 2018**).

En réalité la contamination de l'écosystème aquatique ne se réduit pas à l'atteinte de seulement l'un de ses compartiments (eau, sédiment ou faune et flore) et ne se limite pas à la zone située à proximité de la source polluante ; le contaminant, par le biais des échanges inter compartimentaux, peut se retrouver dans les principaux compartiments de l'écosystème aquatique (**Belabed et al., 2017 ; Milenkovic et al., 2005**). Ainsi, les ETM sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, à la fois car ils y sont naturellement présents (sources naturelles) et de multiples activités anthropiques favorisent leur dispersion (**Amadi, 2012 ; Swarnalatha et Nair, 2017**).

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 .

Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions. Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption (Elmanira, 2022).

La contamination des eaux, du sol et des végétaux due à l'accumulation des éléments traces est devenue un problème majeur. De nombreux éléments comme le fer (Fe), le cadmium (Cd), le chrome (Cr) et le mercure (Hg) sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Les plus toxiques d'entre eux sont le cadmium, l'arsenic, le plomb et le mercure. Ils peuvent également s'accumuler dans la chaîne alimentaire et entraîner des effets sur la santé humaine (Gupta et al., 2019).

III.2. Généralités sur les micropolluants métalliques.

III.2.1. Définition des métaux lourds ou éléments traces métalliques (ETM).

Les ETM sont des éléments naturellement présents dans les sols dont certains sont indispensables aux plantes. Ils font partie des oligo-éléments et des éléments traces. La notion « d'Éléments Traces Métalliques » est mal définie, néanmoins, celle-ci se substitue peu à peu à celle de « métaux lourds » (Miquel., 2001). Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue (Seigneur, 2018). Dans un article intitulé "Heavy metals"- a meaningless term ? ("Métaux lourds"- un terme sans signification ?), Duffus (2002) recense les diverses utilisations du terme métal lourd : certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimum (de 3,5 à 6 g/cm³).

Généralement, on appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels ou métalloïdes, ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11). Pour d'autres (Marinussen et al., 1997 ; Miquel., 2001) il s'agit de tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique des éléments. Par confusion, compte tenu du caractère potentiellement toxique de composés de certains des métaux lourds (mercure, plomb, cadmium en particulier), on inclut même parfois dans la catégorie des métaux lourds certains éléments toxiques comme l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal). Il vaut mieux dans ce cas parler d'éléments traces.

Pour (Elmanira, 2022), Le terme métaux lourds est souvent utilisé comme synonyme d'ETM, mais cela est scientifiquement incorrect. De nombreux ETM ne possèdent pas les propriétés typiques des métaux et sont, d'un point de vue strictement chimique, des métalloïdes. De plus, les « métaux lourds » au sens strict du terme sont des métaux ayant un poids spécifique élevé qui doit dépasser une valeur limite pour être qualifié de « lourds ». Cependant, cette limite

varie d'une source à l'autre et peut varier de $> 3 \text{ g/cm}^3$ à $> 7 \text{ g/cm}^3$ et plus. Il est donc difficile de déterminer si un métal est « lourd » ou non. C'est pourquoi l'appellation ETM est plus correcte.

III.2.2. Classification des éléments traces métalliques.

Certains métaux sont essentiels à l'organisme, d'autres n'ont aucune fonction biologique, ils peuvent s'avérer toxiques à forte concentration, mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle est fonction aussi de leur spéciation ; c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement.

a. Les métaux essentiels.

Les métaux essentiels rassemblent les éléments qui, présents à l'état de trace, sont essentiels à la croissance, au développement voire à la reproduction des organismes vivants, aussi bien micro que macroscopiques (**Garnier, 2004**). Les métaux suivants en font partie : Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn. Lorsque la concentration de ces éléments est trop faible, un phénomène de carence est donc observable pour ces organismes. Ainsi, il a par exemple été montré qu'un manque de fer pouvait être à l'origine d'une diminution du développement phytoplanctonique. Pour autant, une augmentation forte de la concentration en ces éléments métalliques peut aboutir à des phénomènes de toxicité. C'est entre autres le cas du cuivre (**Fiala et al., 1976 ; Fischer et al., 2002**).

b. Les métaux toxiques.

Les métaux toxiques non nécessaires à la croissance des organismes vivants. Cette catégorie a un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule vivante, c'est le cas du plomb, cadmium et le mercure. L'ensemble de ces éléments peut être d'origine naturelle mais leurs concentrations sont généralement soumises aux activités anthropiques générant d'importantes pollutions (**Behanzin, et al., 2014**).

III.3. Les principaux micropolluants métalliques.

Les micropolluants minéraux sont représentés essentiellement par les éléments traces métalliques (ETM). Les principaux ETM rencontrés dans les eaux sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le nickel (Ni). Ces éléments sont présents naturellement dans les roches et les sols, mais les niveaux de concentration actuels résultent pour la plupart de diverses activités humaines (sidérurgie, tannerie, transport routier, effluents agricoles...). Dans certaines régions, le bruit de fond pédogéochimique peut également être responsable de niveaux de contamination très élevés. La quantification de ces éléments traces est une donnée indispensable à l'estimation de leur impact dans un environnement donné. (**Garnier, 2004**).

III.3.1. Caractéristiques globales des micropolluants métalliques.

Les ETM possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables. (Tizaoui, 2019).

La majorité des ETM sont des substances toxiques et de véritables poisons qui, à moyen ou long terme, peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'organisme (Deschamps et al., 2006). Les ETM sont des éléments métalliques naturels ou métalloïdes, ayant un numéro atomique élevé. Les métaux lourds illustrer dans la figure 12, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain (Fourest, 1993).

Niebør et Richardson, (1980) ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments :

- ✚ **Classe A** : Regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.
- ✚ **Classe B** : Regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre.
- ✚ **Classe C (intermédiaire)** : Regroupe les éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soude.

Le tableau périodique des éléments est coloré en fonction de la classification de Niebør et Richardson (1980) :

- Classe A** (bleu clair) : H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ba, Ra, Sc, Y, *La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, **Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw.
- Classe B** (bleu foncé) : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- Intermédiaire** (bleu très clair) : Al, Si, P, S, Cl, Ar, B, C, N, O, F, Ne.

Figure 12 : Distribution des différents classes A, B et intermédiaire dans le tableau périodique des éléments (Niebør et Richardson, 1980).

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels. L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique (Elmanira, 2022).

Il existe néanmoins une constante. Parmi les ETM, on distingue principalement trois d'entre eux : le mercure, le plomb et le cadmium. Pourquoi distinguer ces trois métaux ? Il y a, d'une part, une raison historique. Les premiers biochimistes ont distingué ces trois métaux en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de mercure, sels de plomb...).

D'autre part, les trois métaux ont aussi quelques caractéristiques physico-chimiques communes :

- ✚ Ils ne se détruisent pas. Ils se transportent, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- ✚ Ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.
- ✚ Mais surtout, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves.

III.3.2. Origine de la micropollution métallique dans les eaux naturelles.

Les éléments en traces métalliques (ETM) sont les 80 éléments constituant de la croûte terrestre, dont la concentration est inférieure à 0.1% (Baize, 1997). Les ETM sont naturellement présents dans la nature en faibles quantités.

La contamination des eaux de surface est due essentiellement à des rejets directs (égouts non raccordés à un système d'épuration, par exemple), au ruissellement de l'eau sur des surfaces contaminées ou encore à l'érosion de particules de sol. Il existe des sources distinctes pour les ETM dans l'environnement. Ces sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

III.3.2.1. Origines naturelles.

Les roches et les sols sont les principales sources naturelles de ETM dans l'environnement. Les roches primaires, appelées roches magmatiques ou ignées, se cristallisent à partir du magma lors du refroidissement. Le magma est défini comme un matériau rocheux en fusion provenant du manteau terrestre, qui peut être remonté à la surface par plusieurs processus géologiques tels que le volcanisme ou la tectonique des plaques (Rezini, 2020).

Le magma contient une grande variété d'éléments chimiques différents. Les ETM sont inclus sous forme d'oligo-éléments dans le réseau cristallin des minéraux primaires, qui se forment pendant le refroidissement du magma. Ce processus est appelé substitution isomorphe, car les métaux lourds substituent d'autres atomes pendant la cristallisation. La plupart des ETM se concentrent principalement dans le magma résiduel. Seuls quelques ETM forment leur propre

minéral ou forment un composant important d'un minéral principal. (Lisk, 1972) et (Aubert et Pinta, 1971) cités par (Belabed, 2010) ont déclarés d'une part, que les sédiments, réservoirs de métaux lourds, forment une partie intégrale dans le cycle de ces éléments. D'autres parts, les teneurs en métaux lourds des sédiments varient dans le même sens que celles de la roche mère qui représente la source et la réserve. Ces teneurs dépendent également de l'influence de plusieurs processus intervenant dans la diagénèse des sédiments (Masmoudi, 2018).

III.3.2.2. Origines anthropiques.

Les ETM provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes (Fernandez, 2006).

Les ETM, issu d'apports exogènes provient essentiellement de l'activité humaine ;

- ✚ Soit de façon diffuse, émis par l'activité industrielle, les moyens de transport amené par voie atmosphérique.
- ✚ Soit de façon ponctuelle par l'apport de déchets contaminés (pollution souvent aiguë).
- ✚ Soit de façon répétée et cumulative par l'activité agricole (Godin et al., 1985). Ces sources apportent une contribution variable en fonction du pays considérés. En France par exemple, l'apport principal en ETM se fait par la voie agricole pour le cuivre et le zinc et par le biais des retombées atmosphériques pour le cadmium et le plomb (tableau 16) (Miquel, 2001).

Tableau 16 : Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM, d'après le rapport de Miquel (2001).

	Cuivre	Zinc	Cadmium	Plomb
Total (milliers de tonnes)	216	760	20	382
Déchets agricoles	55%	61%	20%	12%
Déchets urbains	28%	20%	38%	19%
Engrais	1%	1%	2%	1%
Retombées atmosphériques	16%	18%	40%	68%

Parmi les activités qui contribuent à l'apport des concentrations dans l'environnement on a :

- ✚ Activités pétrochimiques.
- ✚ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment, ...).
- ✚ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- ✚ Incinération de déchets.
- ✚ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).

✚ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau 17 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau 17 : Sources industrielle et agricole des métaux présents dans l'environnement (Othmer, 2004).

Source	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn,
Verre	As, Sn, Mn,
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières Plastique	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

III.3.3. Toxicité de principaux polluants métalliques.

Certains métaux sont des oligoéléments indispensables à la biologie des organismes alors que d'autres peuvent lui nuire gravement. Quelques-uns peuvent avoir paradoxalement ces deux types d'effets selon la dose ou le contexte. Parmi les métaux pouvant avoir des effets néfastes, on distingue :

- ❖ Ceux qui n'ont aucune fonction physiologique, dont le seuil toxique est très bas et qui sont donc considérés comme systématiquement toxiques, dès lors qu'ils sont présents. Ce sont le Mercure, le Plomb, et le Cadmium. On les appelle couramment Métaux Lourds. Pour tenir compte de la définition précédente, on devrait parler de Métaux Traces Toxiques.
- ❖ Ceux dont la toxicité est liée à une dose excessive ou un contexte particulier (hypersensibilité) : l'Aluminium, le Nickel, le Titane, l'Arsenic, l'Argent, le Bismuth...
- ❖ Ceux qui ont un effet néfaste quand ils se trouvent sous certaines formes :
 - ✚ Le Chrome sous forme Cr^{3+} est un catalyseur biologique indispensable. Lié à l'oxygène sous forme de Chromate ou Bichromate, c'est un toxique mutagène.
 - ✚ L'étain n'est pas toxique en lui-même, mais il le devient s'il est méthylé.
 - ✚ Le fer sous forme Fe^{+2} libre est un oxydant néfaste alors que la forme Fe^{+3} est dénuée de toxicité. C'est la même chose pour le cuivre (Boislève, 2010).

III.3.3.1. Notion de toxicité.

La toxicité peut être définie comme la « propriété d'une substance qui peut empoisonner un organisme vivant. Elle s'exprime généralement par un rapport entre la dose minimale capable de tuer un animal et le poids total de ce dernier ». (**Manuila, 1981**) En outre, la toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes impliquant des éléments néfastes pour le développement normal des organismes vivants (**Rigaud, 1998**). De façon générale, la toxicité et la réponse d'un organisme exposé à une pollution métallique diffèrent selon des paramètres liés :

- ✚ A la source (nature, concentration, spéciation : ions libres, complexes organiques et forme chimique des sels métalliques),
- ✚ A la cible (tolérance selon l'espèce, biodisponibilité influencée par la forme chimique) et au milieu récepteur (**Janssen et al., 2003**).

III.3.3.2. Toxicité de quelques polluants métalliques.

Les éléments traces métalliques sont particulièrement toxiques pour l'environnement et l'homme. Certains d'entre eux n'ont pas une fonction biologique essentielle (ex : cadmium, plomb, mercure) alors que d'autres (ex : cuivre, zinc, fer, sélénium) présentant une double propriété (tableau 18), sont indispensables à faibles concentrations pour le déroulement des processus biologiques, mais ils peuvent également s'avérer toxiques pour diverses formes de vie dès que leur concentration dans l'organisme dépasse un seuil variable qui va dépendre de la nature de l'élément et du tissu de l'organisme considéré. Les ETM peuvent pénétrer dans le corps humain par inhalation, ingestion ou exposition cutanée. Ils sont responsables de bon nombre de maladies comme le saturnisme pour le plomb, la maladie de Minamata (en 1956 au Japon) pour le mercure, la maladie du pied noir (en 1960 à Taïwan) pour l'arsenic. Beaucoup d'entre eux ont des propriétés mutagènes et agissent par exemple sur l'appareil reproducteur (plomb), le placenta (cadmium), l'embryon (mercure) et provoquent des malformations diverses : chromosomiques, du système musculaire, du squelette chez l'enfant. L'arsenic et le zinc provoquent également des lésions cutanées très graves (**Lamprea, 2009**). D'une manière générale, les principaux dangers des ETM toxiques sont :

- ✚ Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- ✚ Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries.
- ✚ Ils changent notre code génétique.
- ✚ Ils produisent des radicaux libres.
- ✚ Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- ✚ Ils causent des allergies.
- ✚ Ils endommagent les cellules nerveuses (**Tizaoui, 2019**).

Parmi les métaux lourds connus, les éléments les plus dangereux sont :

Tableau 18 : Caractères d'essentialité et de toxicité de quelques éléments traces (**Lamprea, 2009**).

Elément	Symbol	Indispensable FC			Toxique FC			Commentaires
		Plantes	Animaux	Hommes	Plantes	Animaux	Hommes	
Arsenic	As	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Phytotoxique, carcinogénique
Cadmium	Cd	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Phytotoxique, bioaccumulation et carcinogénique
Cobalt	Co	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Relatv. Phytotoxique, carcinogénique
Chrome	Cr	Non	Non	Non	Oui	Non	Oui	Cr ⁺⁶ : toxique, mobile dans le sol, Cr ⁺³ : peu toxique pour mammifères
Cuivre	Cu	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Immobile dans le sol, peu toxique
Fer	Fe	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Phytotoxique à pH acide, Maladie par déficience
Mercure	Hg	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Toxique, Bioaccumulation
Nickel	Ni	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Très mobile dans le sol et plantes, carcinogénique
Plomb	Pb	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Peu phytotoxique immobile dans le sol, saturnisme
Sélénium	Se	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Maladies par déficience
Etain	Sn	Non	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Relativement non toxique
Zinc	Zn	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Facilement complexé dans le sol, peu toxique mammifères

FC : Faible concentration

a. Le cadmium.

Les effets du cadmium sur l'organisme sont connus depuis les années 1950. Très toxique sous toutes ses formes (solide, vapeur, sels, composés organiques). Le cadmium n'a pas de rôle physiologique dans le corps humain. Le métal lui-même et ses composés ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et les écosystèmes (Cho, 2013). Il fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels. L'intoxication au cadmium peut se faire de manière aiguë ou chronique, avec des lésions essentiellement pulmonaires, osseuses et rénales (McElroy, 2006). Le cadmium est un cation bivalent comme le calcium. Il se substitue au calcium dans le cristal osseux et en modifie les propriétés mécaniques. Le calcium est libéré dans le liquide extracellulaire. Le cadmium entraîne une très importante fuite calcique dans les selles, même avec des expositions très faibles (Akesson et al., 2008).

Le cadmium, auquel on peut s'exposer par inhalation ou par ingestion d'eau et/ou d'aliments contaminés, est un produit classé cancérigène dans le groupe 1 par le CIRC depuis 1993. Il provoque le cancer des poumons, probablement celui des reins et de la prostate (Amadou et al., 2020). Il provoque des dysfonctionnements du système hépatique, gastro-intestinal et reproductif des êtres vivants. Sa demi-vie biologique peut aller de 10 à 30 ans (OMS, 2017). L'exposition aiguë entraîne une somnolence, une perte des réflexes et une paralysie respiratoire. Une exposition chronique entraîne des troubles moteurs et des douleurs osseuses. L'inhalation de composés du cadmium à des concentrations supérieures à 1 mg de Cd/m³ d'air pendant 8 heures, ou à des concentrations plus élevées pendant de plus courtes périodes, peut entraîner une pneumopathie inflammatoire. Des expositions au cadmium dans l'air à des concentrations supérieures à 5 mg de Cd/m³ sont susceptibles de se produire lors de la fusion, du soudage ou du brasage des alliages contenant du cadmium. L'ingestion de boissons contaminées par du cadmium à une concentration supérieure à 15 mg/l entraîne l'apparition des symptômes d'une intoxication alimentaire, à savoir des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et parfois de la diarrhée (Benguedda, 2012).

Le cadmium s'accumule dans les organes au long de la vie. Chez l'homme adulte, il peut atteindre 30 à 40 milligrammes, voire plus chez ceux qui y ont été exposés durant leur vie, car l'élimination naturelle (urine, excrément, et moindrement règles, sperme, perte de phanères (ongles, cheveux)) ne compense généralement pas les apports. Il s'accumule provisoirement dans le foie avant de s'accumuler dans les reins où au-delà de 200 mg par kg chez l'adulte, il provoque des lésions irréversibles (Amadou et al., 2020).

L'exposition au cadmium par voie orale peut induire l'apparition d'autres cancers. Une méta-analyse réalisée en 2013 suggère une association positive entre la consommation de cadmium

d'origine alimentaire et le risque de cancer dans les pays occidentaux, en particulier certains cancers hormonodépendants tels que la prostate, le sein et les cancers de l'endomètre (Cho, 2013).

De plus une étude cas-témoin menée aux Etats-Unis en 2006, sur une population de 246 femmes âgées de 20 à 69 ans des niveaux de cadmium urinaire élevés a présenté un risque deux fois supérieur de développer un cancer du sein comparativement à celles présentant des niveaux de cadmium urinaires faibles après ajustement avec certains facteurs de risque tels que des expositions à d'autres métaux en particulier l'arsenic (McElroy, 2006). Une autre étude prospective sur une population de 32 210 femmes suédoises ménopausées a également mis en évidence une association entre exposition au cadmium via l'alimentation et l'incidence sur le développement de cancer de l'endomètre (Akesson, 2008). L'équipe de Jancic et al., (2014) a établi un lien entre la survenue de cancer de la thyroïde et une exposition chronique au cadmium.



Figure 13 : Les pompiers déversent 4650 tonnes de neutralisants, fabriqués à partir de chlorure d'aluminium dissous, de charbon actif, et de chaux vive dans une station d'eau près de la rivière Longjiang dans le sud de la Chine, pour atténuer la pollution au cadmium (Cambier et al., 2009).

b. Le plomb.

Un des problèmes majeurs de l'environnement est la contamination de l'atmosphère, des eaux et des sols par le plomb (Pb). Ce métal ne peut être biodégradé et donc persiste dans l'environnement pendant de longues périodes. Le plomb est toxique sous sa forme ionique habituel le (Pb^{2+}) et encore plus sous les formes organiques qui peuvent se former dans l'organisme, ou être assimilées directement à partir de chair animale (poissons) ou, du temps des essences plombées, par les vapeurs de plomb-tétraéthyle (Bouziani et al., 2018).



Figure 14 : Ruisseau acide minier chargé en arsenic et autres métaux (Cambier et al., 2009).

La pollution par le plomb provient surtout de l'industrie minière (figure 14), la métallurgie, la sidérurgie et des additifs antidétonants de l'essence (**Lemita, 2022**). Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (**Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2003**). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies (Figure.15a, **Cotran et al., 1990**). Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb (**Goyer et Clarkson, 2001**). Finalement chez la femme quand elle est enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus (**Goyer, 1990**).

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes les plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb (Figure.15b, **Cotran et al., 1990**). Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes (**Salvarredy, 2008**).

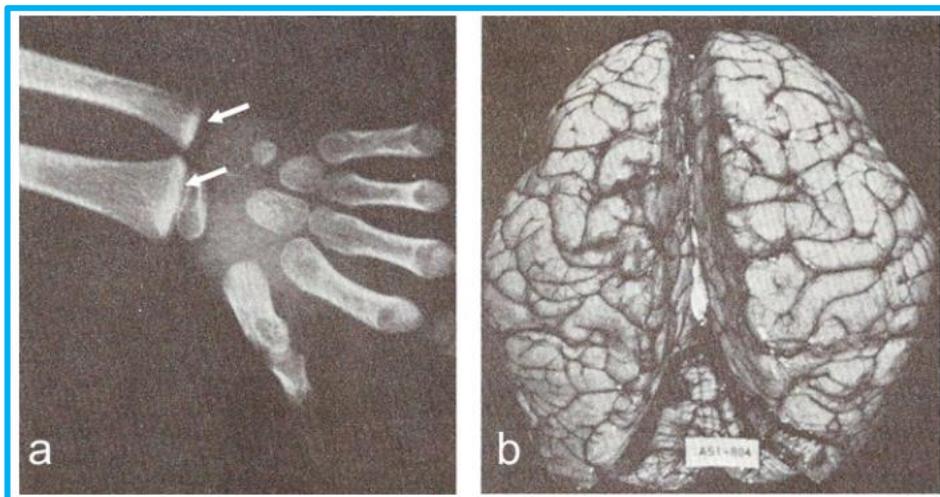


Figure 15 : a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (**Cotran et al., 1990**).

c. L'arsenic.

L'arsenic est un toxique redoutable à la spéciation complexe. Il est connu pour sa forte toxicité générant des troubles digestifs graves pouvant entraîner la mort (l'arsenic a été d'ailleurs longtemps utilisé comme poison mortel. La dose létale est comprise entre 70 et 180 mg). La forme inorganique de l'arsenic est beaucoup plus toxique que sa forme organique. En effet, elle est plus facilement métabolisée en des formes toxiques (formes méthylées) et a tendance à s'accumuler

dans les tissus humains. L'arsenic et ses composés inorganiques sont classés cancérigènes avérés pour l'homme (Groupe 1) par le CIRC depuis 1980. Le caractère cancérigène de l'arsenic est dû à la formation d'espèces réactives de l'oxygène qui favorisent la mutagenèse, à des modifications des processus de réparation et de méthylation de l'ADN, à des modifications de la prolifération et des signaux cellulaires, etc. (**Proust et Picot, 2019**). Des études épidémiologiques ont montré que l'exposition chronique à l'arsenic par inhalation est à l'origine des cancers bronchiques primitifs. Alors que l'exposition chronique par ingestion d'eau contaminée est à l'origine de cancers du poumon, de la peau et de la vessie. D'autres études suggèrent l'existence d'une association entre l'exposition à l'arsenic dans l'eau de boisson et le développement de cancers de la prostate, du foie et du rein, mais les données actuellement disponibles ne permettent pas de conclure définitivement sur ces associations (**CIRC, 2010**).

Ces différentes toxicités ont conduit l'organisation mondiale de la santé (OMS) à abaisser en 1993 la valeur guide de l'arsenic dans l'eau de boisson de 50 à 10 µg/l. Cette valeur guide de l'OMS a été reprise en droit européen (directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998) et en droit français (décret 2001- 1220 du 20 décembre 2001) sous forme d'une « concentration maximale admissible » et d'une « limite de qualité », fixée à 10 µg/l au lieu des 50 µg/l. En revanche, les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation est restée inchangée, à 100 µg/l dans la mesure où le traitement pour éliminer l'arsenic est bien connu et bien maîtrisé et permet de garantir 10 µg/l (**Proust et Picot, 2019**).

d. Le mercure.

Le mercure est un métal dans tous les cas, très toxique mais il est important de distinguer les effets des sels de mercure (mercure sous forme ionisée) Hg^{2+} et Hg^+ du mercure métallique HgO , des effets des composés organiques du mercure (méthylmercure CH_3Hg notamment) beaucoup plus toxiques (**Zebbiche et al., 2022**).

Le mercure élémentaire et le méthyle mercure sont toxiques pour les systèmes nerveux central et périphérique. L'inhalation de vapeurs de mercure peut avoir des effets nocifs sur les systèmes nerveux, digestif et immunitaire, et sur les poumons et les reins, et peut être fatale. Les sels de mercure inorganique sont corrosifs pour la peau, les yeux et le tractus gastro-intestinal, et peuvent être toxiques pour les reins en cas d'ingestion. Des troubles neurologiques et comportementaux peuvent être observés après exposition aux différents composés de mercure par inhalation, ingestion ou contact dermique. Les symptômes sont notamment les suivants : tremblements, insomnies, pertes de mémoire, effets neuromusculaires, maux de tête et dysfonctionnements moteurs et cognitifs. Des signes subcliniques modérés peuvent être observés chez des personnes ayant été exposées au travail à une concentration de mercure élémentaire dans

l'air de 20 µg/m³ ou plus pendant plusieurs années. On a signalé des répercussions sur les reins, allant de l'augmentation du taux de protéines dans l'urine jusqu'à l'insuffisance rénale (**OMS, 2017**).

La première pollution grave imputée à un métal, le mercure, s'est produite au Japon en 1953. Une usine de fabrication de matières plastiques déversait alors ses déchets dans une baie, à Minamata. Au bout de quelques années, les habitants des littoraux voisins qui consommaient beaucoup de poissons et de fruits de mer ont commencé à être victimes de graves troubles osseux pouvant conduire à des décès ("maladie de Minamata"). Dans les années 1950 et 1960, 150 tonnes de mercure ont ainsi été déversées dans la baie ! Et les taux de mercure trouvés dans les poissons contaminés étaient 500 000 fois supérieurs à ceux des eaux de la baie (**Belabed, 2010**).

Dans le monde, des milliers de tonnes de mercure sont rejetées chaque année dans les cours d'eau où ce métal se transforme en méthyl-mercure, un composé très stable qui se concentre ensuite dans les organismes vivants. La toxicité élevée du mercure est liée à son aptitude à se combiner au soufre. Dans les organismes vivants, il peut ainsi bloquer certains sites actifs comportant des atomes de soufre, comme celui de la vitamine B12. Les composés mercuriels sont particulièrement dangereux pour le cerveau où ils s'accumulent (**Seigneur, 2018**).

e. Le nickel.

Chez l'homme l'exposition au nickel est principalement alimentaire. Le chocolat, les fruits secs ainsi que les céréales en sont les sources principales. Au-delà du type de culture, un sol riche en nickel donnera des récoltes plus riches et donc une contamination plus importante. Bien que cette source d'exposition reste difficile à quantifier.

Depuis 1990, le nickel et ses composés sont classés par le CIRC dans le groupe 1 « cancérogène pour l'homme ». En effet, une exposition à long terme par voie inhalée peut induire les cancers du nez, des poumons et de l'estomac (**Grimsrud et al., 2003**).

Le nickel présente également des risques d'allergies ou d'inflammation, notamment de l'asthme et des problèmes cutanés. Des cas de mortalité par toxicité aiguë ont été rapportés suite à l'ingestion de Ni II. Mais le problème posé par le nickel vient surtout d'une exposition chronique dans un cadre professionnel. Le nickel est ainsi répertorié dans les tableaux de maladies professionnelles (**Pichard A., 2006**).

III.4. Pollution par le fer et le cadmium et leurs caractéristiques.

Des ETM peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), du Titane (Ti). Dans ce cas, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux

besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie, et peuvent être même préjudiciables comme le Mercure (Hg), le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb), et l'Arsenic (As). (Casas, 2005).

III.4.1. Le fer.

Le fer est un oligo-élément indispensable à la vie et, de ce fait, il est indispensable dans le régime alimentaire de l'homme. La quantité totale de fer dans le corps humain est d'environ 4 g, dont 70 % sont présents dans les colorants sanguins rouges. Le fer est une exigence alimentaire pour les humains, tout comme pour de nombreux autres organismes. Les hommes ont besoin d'environ 7 mg de fer par jour, tandis que les femmes en ont besoin de 11 mg. Il joue un rôle important dans les processus d'oxydoréduction cellulaire, comme constituant de systèmes électroactifs dans les pigments respiratoires des vertébrés. Les seules intoxications remarquées ont été liées à l'absorption de sels de fer chez les enfants (entre autres symptômes d'ordre digestif). Aucune toxicité n'a été observée chez l'homme, et ce, même à des doses élevées (5 mg/l). Le fer entraîne, à des concentrations supérieures à 0,3 des effets indirects gênants pour l'utilisateur :

- ✚ Neutralisation des désinfectants pouvant générer la prolifération des micro-organismes dans les réseaux de distribution ;
- ✚ Conséquences de la corrosion dans les canalisations métalliques avec libération du métal ;
- ✚ Distribution d'eau de couleur rouille, au robinet de l'utilisateur, qui tâche le linge et les installations de plomberie ;
- ✚ Inconvénients d'ordre organoleptique (goût métallique de l'eau, turbidité, coloration rouge) ;
- ✚ Réduction progressive des débits de conduites (formation de dépôts) en association avec le manganèse (David, 2009).

A l'état libre, le fer métallique se trouve dans les météorites, en général allié au nickel. Le métal est largement présent dans certains composés chimiques. Il occupe la quatrième place juste après l'aluminium dans la classification d'abondance des éléments dans la croûte terrestre. De petites quantités de fer sont présentes sous formes combinées dans les eaux naturelles, les plantes et le sang (Bréchnac et Deville-cavelin, 2002).

III.4.1.1. Caractéristiques physico-chimiques.

Le fer du latin « ferrum », est un élément métallique blanc argenté, magnétique et malléable. C'est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Sa masse volumique est de 7,874 g/cm³ ce qui est beaucoup plus lourd que l'eau. Comme masse atomique, elle est de 55,845 g/mol. Cet élément fond environ à une température de 1538 °C ; et chauffé, il bout à 2861°C. Le fer a 04 isotopes stables de nombre de masse 56, 54, 57 et 58. Le noyau de l'atome de fer 56 est

l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est ferromagnétique lorsqu'il est à une température ambiante, mais quand il dépasse les 790° C, il perd cette propriété. Cela veut dire que les moments magnétiques des atomes s'alignent lors d'une influence d'un champ magnétique et conservent cette fonction de ce champ (**Belabed, 2010**). Cette substance pure a une dureté comprise entre 4 et 5 ce qui le rend malléable, mou et ductile.

Laissé à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de l'hématite Fe_2O_3 . L'hématite étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences principales :

- ✚ Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte.
- ✚ Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

Le fer se trouve généralement à l'état divalent dans les eaux qui ne se trouvent pas en contact avec l'air par contre dans les eaux superficielles exposés à l'air, le fer est entièrement ou partiellement à l'état ferrique. (**Jambor et al., 2000**).

Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques du fer. (**Belabed, 2010**).

Fer	Propriétés
Masse atomique	55,845 g/mol
Masse volumique	7,874 g/cm
Température de fusion	1 538 °C
Température d'ébullition	2 861 °C
Symbole chimique	Fe
Numéro atomique	26

✚ Le fer complexé.

Il s'agit de complexes faisant intervenir Fe^{2+} ou Fe^{3+} :

- Minéraux : silicates, phosphates ou polyphosphates, sulfates, cyanures... ;
- Organiques : il s'agit de phénomènes de chélation, en particulier avec les acides humiques, fulviques, tanniques...

Pour définir un traitement de déferrisation, il ne suffit donc pas de connaître la teneur totale en fer, mais aussi les différentes formes sous lesquelles cet élément est susceptible de se présenter (les différents états du fer dans l'eau sont résumés dans la figure 16) (**Degrémont, 2016**), ce qui suppose la connaissance de tous les autres paramètres susceptibles d'interférer sur cette spéciation.

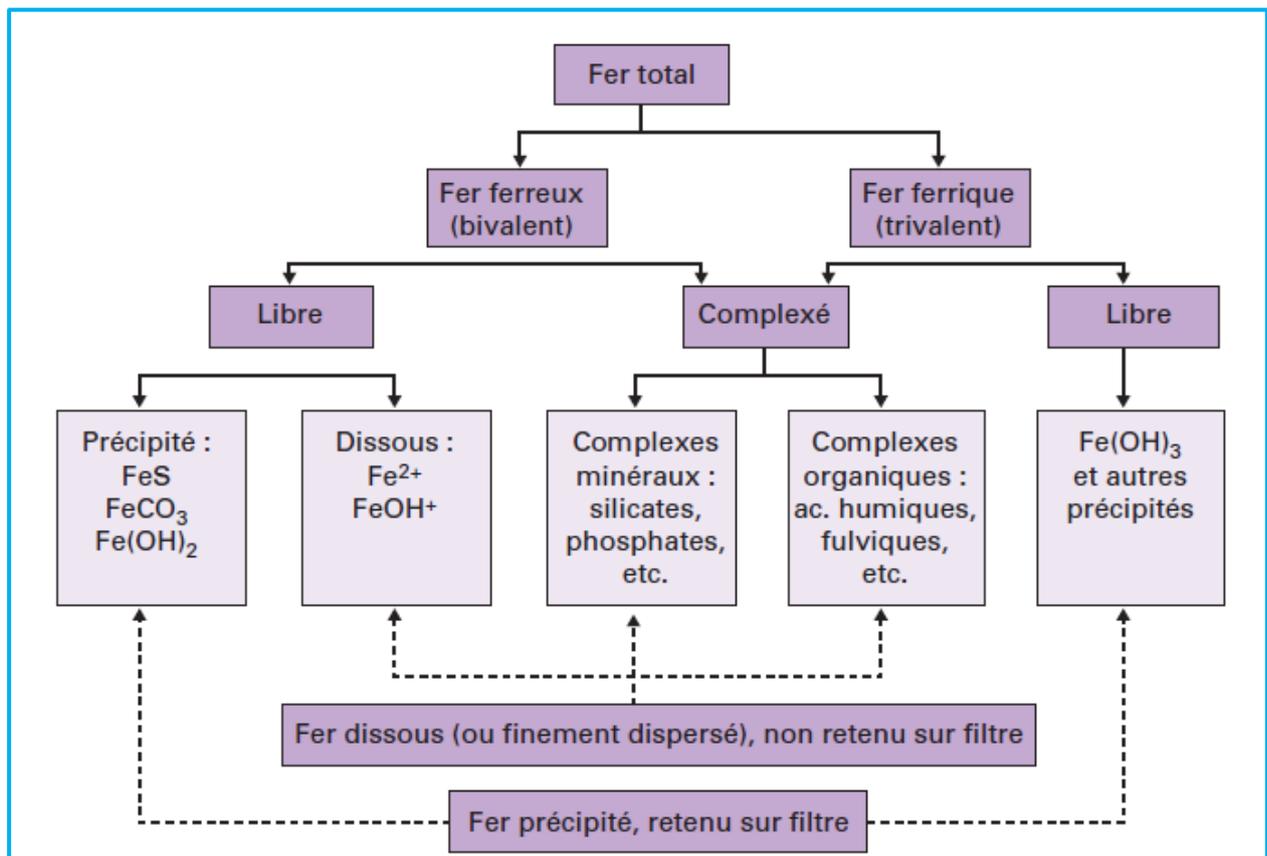


Figure 16 : Formes d'existence du fer dans l'eau (Degrémont, 2016).

III.4.1.2. Teneurs dans les eaux.

On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe^{+3} lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles et sont précipités ou adsorbés sur différentes surfaces. Par conséquent, la concentration de fer dans les eaux bien aérées est rarement élevée. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, certains lacs ou certains réservoirs, et en l'absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe^{+2} soluble en concentration élevée. (Hem, 1972).

La présence du fer dans des sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition de la roche et des minéraux, aux eaux acides de drainage des mines, (aux eaux de lessivage de décharges contrôlées, aux effluents d'égouts ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer (Oliver et al., 1975).

Le fer dans les approvisionnements ruraux d'eaux souterraines est un problème courant : ses concentrations s'étendent de 0 à 50 mg/l, alors que l'OMS recommande un niveau de fer inférieur à 0.3 mg/l. Le fer se trouve naturellement dans la couche aquifère mais les concentrations, dans les eaux souterraines, peuvent augmenter du fait de l'activités des hommes. Les eaux souterraines infester de fer ont souvent une coloration orange (Tomsič et al., 2019). La concentration en fer est

plus élevée et plus variable dans les eaux douces que dans l'eau de mer, avec en moyenne respective 50 et 10 mg/l.

En ce qui concerne les eaux souterraines Algériennes, une étude réalisée sur 56 forages destinés à l'alimentation en eau potable dans la région d'Ain Defla a montré que les concentrations du fer se situent dans une gamme de 0 à 0,08 mg/l et n'excèdent jamais la valeur limite admissible de 0,3 mg/l. (**Hamaidi et Hamaidi-Chergui, 2014**). Une autre étude sur les aquifères de Bredeah (région d'Oran) aboutit à des teneurs en fer entre 0,02 et 0,18 mg/l (**Yebdri et al., 2010**).

Dans le Sud algérien, le fer dissous existe plus spécialement dans les eaux profondes où il peut atteindre des teneurs élevées (**Achour et al., 2008**). Le tableau 20 présente quelques exemples de teneurs en fer dans les eaux des nappes profondes pour les régions étudiées. **Edmunds et al. (2003)** indiquent également que la concentration en fer total dans les eaux du CI (Continental Intercalaire) augmente de valeurs allant de 0,2 à plus de 10 mg/l en fonction de l'évolution du potentiel redox de ces eaux.

Tableau 20 : Teneurs en fer dans quelques eaux des nappes albiennes du Sud Est algérien (**Achour et al., 2017**).

Forage	El Hadeb (Ouargla)	Tamelhat (Ouargla)	Sidi Mahdi (Touggourt)	Blidet Amor (Touggourt)	Ouled Djellal (Biskra)
Fer dessous (mg/l)	1,9	3,0	1,8	2,7	0,43

Pour les eaux de surfaces Algériennes ; diverses études ont porté sur la pollution métallique et le suivi spatio-temporel de la concentration de plusieurs métaux dans les oueds et les lacs algériens, notamment à l'Est du pays (**Bendjama et al., 2014 ; Gueddah, 2003**).

La présence du fer en fortes concentrations est dans tous les cas expliqués par les rejets industriels et ceux d'eaux usées urbaines non épurées.

Pour l'étude de **Bougherira et Hani, (2012)**, la surveillance de la pollution des eaux de surface par les métaux lourds dans la plaine de la Meboudja (Région d'Annaba) a commencé en 1999 et s'est poursuivie en 2005 et en 2006. Cette étude a consisté en une caractérisation de la pollution des eaux en milieu industriel et urbain de la plaine d'El-Hadjar. Le fer a été retrouvé à l'aval des points de rejets issus de différentes industries en saison sèche 1999 (26,30 mg/l), une concentration supérieure à la limite de rejet (3 mg/l) et la contamination par le fer avec 6,28 mg/l pour l'année de 2005. Le tableau 21 présente quelques exemples de teneurs en fer dans des eaux superficielles Algériennes (**Achour et al., 2017**).

Tableau 21 : Teneurs en fer dans quelques eaux superficielles en Algérie citée par Achour et al., (2017).

Localisation de l'eau superficielle	Fer (mg/l)
Lac Reghaïa (Est d'Alger)	0,52 - 1,43
Lac Obéira (El Kala) Est Algérie	5,52 - 17,19
Lac Tonga (El Kala) Est Algérie	2,1 - 5,63
Oued Meboudja (Annaba)	0 - 26,3
Oued Seybouse (Annaba)	0,18 - 0,7
Barrage Koudiet Medouer (Batna)	0,16
Barrage Keddara (Boudouaou)	0,05

III.4.1.3. Procédés d'élimination.

La présence de fer dans les eaux naturelles entraîne divers désagréments comme la dégradation de la qualité des eaux, celle des ouvrages de stockage et distribution et l'impact sur l'efficacité de la désinfection. Il est donc nécessaire de traiter ces eaux pour éliminer au maximum cet élément. Il existe actuellement différents procédés de déferrisation, des procédés physico-chimiques et biologiques (Rodier et al., 2016).

III.4.1.3.1. Les procédés conventionnels.

Les procédés conventionnels de déferrisation consistent à faire passer le fer d'une forme dissoute, Fe^{2+} , à une forme oxydée insoluble par une réaction d'oxydoréduction par voie physico-chimique ou biologique. Les précipités formés lors de l'oxydation sont ensuite éliminés par des traitements de séparation physique (décantation, flottation, filtration).



Figure 17 : Cascade d'aération de la station de traitement d'eau Potable de Koudiat Medouar.

a. Aération.

L'aération consiste à exposer l'eau à l'air afin d'oxyder la forme dissoute fer (II) à une forme oxydée insoluble ($Fe(OH)_3$). Les paramètres clés à contrôler pour réaliser cette opération sont le pH et la quantité d'oxygène. L'aération est très efficace pour l'oxydation du fer II. Les

moyens les plus courants d'effectuer l'aération sont la cascade et le soufflage d'air. L'aérateur en cascade aide l'eau à piéger facilement l'oxygène dans l'air (**Abanda, 2021**).

Pour les eaux souterraines, cette aération est suivie généralement, d'une filtration pour éliminer les particules d'hydroxyde former au cours de l'aération. Il est toujours nécessaire d'intercaler un processus de décantation entre l'aération et la filtration surtout lorsque l'eau de forages contient des teneurs élevées en fer. Cela conduit à la production d'une quantité élevée de précipité (après oxydation), pouvant entraîner le colmatage rapide du filtre. Ce procédé est également conseillé lorsque l'on est en présence de couleur, de turbidité, d'acides humiques, d'agents complexants, etc., provoquant une diminution importante de la cinétique d'oxydation et de précipitation du fer (**Hewahy et al., 2018**).

b. Insolubilisation et précipitation.

Cette étape suit généralement la première (aération) et contribue à éliminer la quantité supplémentaire de fer dans l'eau. Elle consiste principalement à utiliser des réactifs chimiques tels que le permanganate de potassium (KMnO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3). Le rôle de ces agents est d'accélérer la conversion du fer en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le paramètre clé à contrôler est le taux d'élimination du réactif par rapport au fer. En moyenne, 1 g de KMnO_4 entraîne l'élimination de 1,06 g de fer, et 85 à 96 % du fer II est éliminé à l'aide d'hydrogène peroxyde. L'efficacité d'élimination dépend fortement du pH et du temps de contact (**Abanda, 2021**).

c. Traitement associé à une décarbonatation.

La décarbonatation à la chaux, génératrice d'un pH élevé, est favorable à l'élimination du fer. Ainsi, la précipitation du carbonate ferreux est pratiquement totale à pH 8,2 (surtout lorsqu'elle se produit conjointement avec celle du CaCO_3) et celle de l'hydroxyde ferreux l'est à pH 10,5 (figure 18). Une décarbonatation partielle, à pH voisin de 8, peut donc entraîner une déferrisation complète (**Degrémont, 2016**).

III.4.1.3.2. Méthodes non conventionnelles.

a. Echange d'ions.

Le fer présent dans les eaux naturelles peut réagir avec le CO_2 et les HCO_3^- pour former un complexe de bicarbonate de fer. Cette forme est efficacement éliminée avec une résine échangeuse d'ions pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide (**Choo et al., 2005**).

b. Procédé membranaire.

Il existe différents procédés de filtrations classés selon la taille des pores des membranes : microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration. Concernant la déferrisation des eaux naturelles, l'ultrafiltration est le procédé de séparation le plus exploité en raison de sa rentabilité et sa

simplicité. Bien que ce procédé ait montré une certaine performance, il présente toujours un problème de colmatage quand il s'agit de la déferrisation (**Choo et al., 2005**).

c. Adsorption.

Le fer (II) présent dans les eaux souterraines est éliminé en condition anoxique par adsorption sur la surface du milieu filtrant (**Sharma, 2001**). Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants tel que le charbon actif qui permet l'adsorption physique à sa surface sous l'action des forces de Van der Waals. Il a été rapporté également que les matériaux à base de carbonate de calcium ont un grand potentiel pour éliminer le fer ferreux (**Mettler et al., 2009**).

d. Traitement biologique.

L'élimination biologique du fer dépend principalement des activités de micro-organismes qui, dans des conditions bien déterminées, ont la propriété de provoquer l'oxydation du fer dissous. Le fer trivalent rendu insoluble sous forme d'hydroxyde est ensuite stocké dans des sécrétions de ces bactéries. Les bactéries d'oxydation de fer sont très répandues dans les lacs, les bassins, les dépôts sédimentaires et le sol. Pour que ces bactéries (Ferro bactéries), tirent leur énergie de l'oxydation du fer, de nombreuses conditions doivent être réunies : teneur en oxygène, pH, température de l'eau, potentiel redox, etc.... Les principales bactéries utilisant le fer sont autotrophes, c'est-à-dire que leur source de carbone est minérale (HCO_3^- , CO_2).

La déferrisation est réalisée dans des filtres à sable colonisés par les souches bactériennes spécifiques du fer. Un apport d'oxygène, plus ou moins important en fonction du pH, est réalisé en amont du filtre, afin de favoriser le développement des bactéries, et en aval, pour revenir à un taux d'oxygène normal dans l'eau après consommation par les bactéries.

Tableau 22 : Conditions optimales pour une déferrisation biologiques.

Teneurs en O₂ dissous (mg/l)	0,8 à 3
Potentiel d'oxydoréduction (mV)	100 à 600
rH	14 à 20
pH	5,5 à 7,5

e. Le procédé d'électrocoagulation.

Le processus électrocoagulation est un moyen électrochimique permettant d'introduire des coagulants en vue d'éliminer les solides en suspensions, les matières colloïdales, les métaux, ainsi que d'autres solides dans les eaux naturelles et les eaux usées. L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques. L'action directe d'un champ électrique sur une eau permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation (**Doggaz, 2018**). En effet, le champ électrique permet de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées

notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre. L'utilisation des électrodes (généralement en fer ou en aluminium) permet de faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante. **Malakootian et al (2010)** se sont intéressés à l'abattement de la dureté de l'eau potable par l'électrocoagulation. L'efficacité maximale a atteint 98,2% et 97,4% en calcium et en dureté totale respectivement. De même, le traitement de l'eau potable contenant l'arsenic en utilisant des électrodes en aluminium a révélé une efficacité de 95,7% (**Koby et al., 2011**). Un taux d'élimination un peu plus faible correspondant à 93,5 % a été obtenu avec des électrodes en fer. Cette technique s'est aussi avérée efficace pour la déferrisation des eaux naturelles ou usées (**Gosh et al., 2008**).

Dans le cas de la déferrisation, les travaux se sont focalisés sur l'effet de la densité de courant, la concentration initiale et le pH initial de la solution afin d'obtenir les conditions optimales du traitement (**Gosh et al., 2008 ; Vasudevan et al 2009 a et b ; Hashim et al 2017**). **Gosh et al (2008)** ont rapporté que 99,2% du Fe (II) peut être éliminé d'une eau de robinet dopée de 25 mg/l de Fe (II).

III.4.2. Le cadmium.

III.4.2.1. Caractéristiques physico-chimiques.

Le cadmium fut découvert en 1809 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois (**Wurtz, 1876**). Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de Kadmeia, (**Morrow, H. (2010)**). Il est resté inexploité jusqu'à ce que ces potentialités industrielles soient mises en évidence (**Pillet, 2001**).

L'abondance naturelle du cadmium dans l'écorce terrestre est de 0,11 mg/kg. Dans la nature, on le trouve sous forme de cristaux de greenockite ou de hawleyite (CdS), d'octavite (CdCO₃), de montéponite (CdO) et de cadmosélite (CdSe). Les propriétés chalcophiles du cadmium favorisent son association avec le zinc et le mercure et dans une moindre mesure avec le plomb et le cuivre. Les concentrations « normales » en cadmium dans les sols sont de l'ordre de 0,4 mg/kg, mais peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/kg dans les sols contaminés (**Joubert, 2006**).

Le cadmium est un ETM appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments, au même titre que le zinc et le mercure. Le cadmium est un métal de couleur blanc et bleuâtre, mou, malléable, ductile et résistant à la corrosion. Il possède la propriété d'émettre des vapeurs bien en dessous de son point d'ébullition, et cela, même à l'état solide, se transformant rapidement dans l'air sous forme d'un oxyde métallique. Il est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Le cadmium est rencontré sous forme

métallique (Cd) ou de sels (oxyde de Cd (CdO), chlorure de Cd (CdCl₂), sulfure de Cd (CdS) et sulfate de Cd (CdSO₄). Les sels du cadmium ont une très grande stabilité thermique et chimique (Elmanira, 2022). Le tableau 23 résume les principales propriétés de cet élément.

A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium au degré 0, c'est-à-dire à l'état métallique. En solution aqueuse ou dans les cristaux, la forme stable dominante est l'ion Cd²⁺ qui possède une forte affinité pour S²⁻, OH⁻ et de nombreux anions organiques avec lesquels, il donne naissance à des complexes. Le cadmium élémentaire est essentiellement insoluble dans l'eau. Toutefois, plusieurs de ses composés sont facilement solubles, c'est le cas des formes chlorure (CdCl₂), bromure (CdBr₂), iodure (CdI₂), nitrate (Cd (NO₃)₂) et sulfate (CdSO₄).

Tableau 23 : Principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium (Gerard, 2000).

Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411
Nombre d'oxydation	+2
Conductivité thermique	96,8 W/(m·K)
Densité	8,650 g/cm ³ (293 K)
État physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C
Température critique	2687 °C
Tension de vapeur	0,013 Pa à 18 °C
Isotopes stables	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd

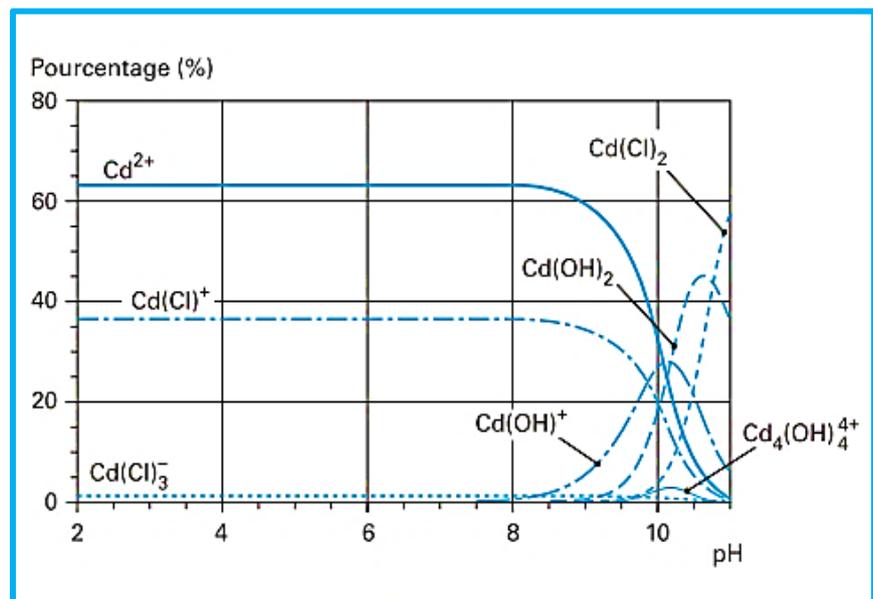
Les composés du cadmium insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO₃), l'ortho-phosphate de cadmium (Cd₃(PO₄)₂) et le fluorure de cadmium (CdF₂), peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée (Youcef, 2006).

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux peuvent subir l'influence de processus physiques et chimiques. Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydation du cation est élevé. Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le pH et

la teneur en matières organiques sont faibles et lorsque la taille des particules et la teneur en humidité sont élevées (Youcef, 2006).

L'ion cadmium est soumis à divers équilibres en solution aqueuse : des réactions d'hydrolyse, de précipitation et de complexation par des ligands organique ou minéraux. Il est alors important de considérer ces réactions pour connaître les espèces prédominantes de l'élément étudié selon le pH, la température et la composition chimique du milieu. La figure 18 présente le diagramme de spéciation en fonction du pH pour le cadmium.

Figure 18 : Diagramme de spéciation du cadmium établi pour une Concentration totale de $3 \cdot 10^{-3}$ M à 25°C et à force ionique nulle (Andrès et al., 2007).



III.4.2.2. Teneurs dans les eaux.

La grande partie de la pollution des eaux par le cadmium, provient des industries situées à proximité des cours d'eau où elles rejettent leurs effluents (Miquel, 2001). Cette pollution peut provenir aussi, de l'air, des pluies, des effluents de galvanoplastie ou éventuellement, de sa dissolution à partir de certaines canalisations galvanisées (Juste, 1995).

Les émissions mondiales sont d'environ 26000 t/an (pour l'année 2021), dont seulement 5 à 10 % viennent de sources naturelles. Dans les eaux naturelles, l'ion cadmium hydraté prédomine. Les ions chlorures peuvent complexer fortement le cadmium. La teneur en métal libre est très faible (Youcef, 2006).

Le cadmium peut se trouver dans les différents types d'eau (des nappes, des rivières, eaux usées domestiques, mer) à des concentrations qui diffèrent d'un type à un autre (tableau 24) (Ouanoughi, 2004).

Dans les eaux de surface, les concentrations en cadmium ne dépassent que quelques $\mu\text{g/l}$ en raison de la faible solubilité du carbonate et de l'hydroxyde où le pH est de 8 à 9. Mais la solubilité du cadmium augmente quand le pH diminue (Rodier et al., 2016). Les eaux souterraines et en particulier les nappes phréatiques peuvent aussi être contaminées malgré le rôle épurateur de

certaines sols. Ainsi, une étude sur plusieurs eaux souterraines près du Lac Nasser, en Egypte a mis en évidence des teneurs importantes en cadmium (0,09 à 0,17 mg/l) (**Soltan et Rashed, 2002**).

D'après **Youcef, (2006)**, en Algérie, les eaux résiduaires de certaines industries contiennent le cadmium à des teneurs largement supérieures aux normes de rejets, de tels rejets peuvent causer des effets indésirables aussi bien vis-à-vis de la faune aquatique que de la flore.

Tableau 24 : Le cadmium dans les eaux (**Ouanoughi, 2004**).

Nature des eaux	Valeur moyenne ($\mu\text{g/l}$)	Valeur extrêmes ($\mu\text{g/l}$)
Eaux usées	6 - 27	5 - 85
Eaux de rivière	0,02 - 1	0,1 - 10 000
Eaux de mer	0,1	-
Eaux des nappes	14	3 - 20

Ali-Mokhnache et Messadi, (1992) ont pu doser le cadmium dans quelques échantillons d'eau (résiduaires, potables ou naturelles). Les résultats présentés sur le tableau 25 montrent que certaines eaux résiduaires telles que celle de la Sonacom (Sidi Bel Abbés) risque de produire une pollution dans le milieu récepteur. Certaines eaux potables (Université de Annaba) et eaux naturelles (source naturelle de Boumerdes) révèlent des teneurs en cadmium dépassant la norme de potabilité exigée par l'OMS et la norme Algérienne d'eau potable (3 $\mu\text{g/l}$).

Dans l'eau potable, le travail de (**Lindomar et al., (2007)**) montre des concentrations de cadmium comprises entre 30 et 50 $\mu\text{g/l}$ dans les eaux potables de la ville de Jaguaquara, au Brésil. Des concentrations fortement élevées à ceux de la présente étude ont été recordées à la ville de Rio Rimao en Pérou en 1989 avec un maximum de 100 $\mu\text{g/l}$. Alors que la concentration médiane du cadmium dans l'eau de consommation humaine mesurée dans 110 sites différents dans le monde été inférieur à 1 $\mu\text{g/l}$ (**OMS/UNEP, 1989**).

En Algérie, Les résultats de deux études récentes (**Boumelta et al., 2021 ; Benayache et Boudra, 2017**) sur la concentration des eaux potables en cadmium, révèlent des teneurs très élevés en cadmium. **Benayache et Boudra, (2017)**, ont pu doser le cadmium dans 25 échantillons d'eau potable recueillies dans différents quartiers de la ville de Jijel.

Tableau 25 : Teneurs en cadmium dans différents échantillons d'eau en Algérie (Ali-Mokhnache et Messadi, 1992).

Type d'eau	Cd ²⁺ (mg/l)
Résiduaire	
SNS (Annaba)	0,0016
Sonatrach (Annaba)	0,0016
Sonelec (Après traitement) (Sétif)	0,16
Sonacom (Sidi Bel Abbès)	0,9
Potable	
Université de Annaba	0,016
Ville Boumerdes	< 0,016
Ville Sidi Bel Abbès	0,0016
Naturelle	
Source naturelle (Boumerdes)	0,016
Eau de mer (20 Km de Boumerdes)	0,0016

Les résultats montrent que les concentrations en cadmium varient entre (5,2 à 82,2 µg/l) ; avec une moyenne de 40,85 µg/l ; des concentrations qui dépassent de loin la norme (3 µg/l), et confirment donc un grave risque sanitaire pour la population consommatrice de cette eau contaminée.

Au cours de la deuxième étude (Boumelta et al., 2021), les eaux de Barrages (El Agrem et Kissir) et de deux sources naturelles d'eau potable (Taher et Texanna) dans la wilaya de Jijel, étaient analysées. Les données (Tableau 26) présentent des concentrations alarmantes en cadmium (min = 4,5 µg/l ; max = 54,9 µg/l). Les teneurs en cadmium sont très élevées dans tous les échantillons. Ceci traduit une contamination certaine et dangereuse.

Tableau 26 : Teneurs en cadmium total dans les eaux des quatre villes de la wilaya de Jijel (Boumelta et al., 2021).

	Taher	Texanna	El Agrem	Kissir
Concentration (µg/l)	41,6	4,5	14,8	14,8
	54,9	11,9	8,9	5,9
	14,8	13,4	17,8	7,4
Moyenne (µg/l)	37,1	9,9	13,8	9,4
Norme (µg/l)	3			

III.4.2.3. Procédés d'élimination.

L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, considère que la coagulation filtration, l'adoucissement à la chaux, l'échange d'ions et l'osmose inverse sont les procédés de traitement les plus efficaces pour éliminer le cadmium de l'eau potable (USEPA, 1998). Le choix

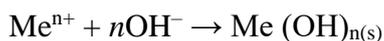
et l'efficacité de chaque stratégie de traitement sont dictés par plusieurs facteurs, dont la chimie de l'eau de la source d'approvisionnement, la concentration de cadmium, les procédés de traitement préexistants, les conditions d'utilisation de la méthode de traitement, les objectifs de traitement du service public et les enjeux et coûts liés au traitement des résidus (Tableau 27).

III.4.2.3.1. Coagulation-floculation classique.

Selon (**Ouanoughi, 2004**), la coagulation-floculation semble être un procédé efficace pour la réduction des ions du cadmium à condition de prendre en compte les différents paramètres qui peuvent avoir une influence sur ce procédé comme le pH, la turbidité de l'eau à traiter et la dose du coagulant (**Cousin, 1980**). La coagulation au sulfate ferrique donne des rendements variés entre 10 et 90% (à pH supérieur à 8). Par contre, la coagulation au sulfate d'aluminium donne des résultats nettement moins bons qu'avec le sulfate ferrique. Cependant, ce procédé peut être optimisé en utilisant des adjuvants comme la bentonite. Le rendement d'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en présence de la bentonite peut atteindre jusqu'à 72 % alors qu'il ne dépasse pas 40 % en son absence. Il apparaît que la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium est très efficace pour l'abattement de cadmium insoluble (carbonate et hydroxyde du cadmium) (**Cousin, 1980**).

III.4.2.3.2. Précipitation chimique.

La précipitation chimique est le traitement le plus utilisé pour l'élimination des métaux lourds dissous contenus dans les eaux usées, telles que les effluents industriels de traitement de surface ou d'hydrométallurgie. L'insolubilisation est réalisée par ajout de composés alcalins (chaux ou soude généralement) selon la réaction suivante (**Andrès et al., 2007**) :



L'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux n'est effectuée que si le cadmium est à l'état d'ions et non de complexes. Il précipite sous forme d'hydroxydes ou encore d'hydrocarbonates dans la zone de pH variant entre 8,8 et 9,5. La solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ varie selon le pH, le minimum de solubilité de cet hydroxyde est obtenu dans la gamme de pH 10 à 12 (**Youcef, 2006**). Des essais pilotes préliminaires de **Sorg et al., (1978)** ont indiqué que le cadmium était efficacement éliminé par un adoucissement à la chaux et un adoucissement avec excès de chaux. Une concentration d'environ 0,03 mg/l de cadmium dans de l'eau souterraine enrichie a été réduite de plus de 93 % et de plus de 95 % à des pH de 9,5 et de 11,3, respectivement.

D'après **Cousin (1980)**, la précipitation chimique à la chaux est parmi les traitements qui donnent les meilleurs résultats d'élimination du cadmium, il permet d'atteindre un rendement de 98 % à pH compris entre 8,5 et 11,3.

Tableau 27 : Comparaison des différents procédés de traitement de la pollution métallique (Andrès et al., 2007).

Procédé	Conditions d'utilisation	Avantages	Inconvénients	Domaines d'applications
Précipitation Coagulation	pH = 6,5 à 9 θ = 15 à 45 min	Tolérance variations pH Coût (inv : 8 à 13 € · m ⁻³) Concentrations élevées (> 10 mg · L ⁻¹)	Absence de sélectivité Boues générées Seuils de rejets élevés (C _{résiduelle} = 1 à 3 mg · L ⁻¹)	Large (eaux usées, eau potable)
Échange d'ions C : cationique A : anionique	C/faibl. acide, pH = 1 à 13 C/faibl. acide, pH = 3 à 8 A/basique, pH = 1 à 12 A/faibl. basique, pH = 1 à 5	Sélectivité possible (résines chélatantes)	Faible résistance aux chocs thermiques Coût (inv : 75 à 100 € · m ⁻³) Compétition ionique	Récupération de métaux (eaux industrielles) Adoucissement (eau potable)
Adsorption sur charbon actif	θ = 2 à 20 min ν = 5 à 10 m ³ /m ² · h	Faibles concentrations (affinage)	Coût (inv : 250 à 500 € · m ⁻³) Compétition avec les composés organiques	Affinage (eau potable et eaux usées)
Adsorption sur oxydes métalliques	pH = 5,5 à 8,5 (As(V))	Sélectivité par rapport aux composés organiques	Compétition ionique	Élimination de l'As(V) en eau potable
Biosorption	pH = 1 à 7	Coût (1 à 2 € kg ⁻¹) Sélectivité possible	Peu de réalisations industrielles Fonction du biosorbant	Potentiellement large (C _{résiduelle} < 1 mg · L ⁻¹ pour C _{initiale} = 10 à 1 000 mg · L ⁻¹)
Électrolyse Électrodialyse	pH = 1 à 10	Récupération de métaux	Coût Seuils de rejets élevés	Eaux industrielles du traitement de surface Dessalement
Osmose inverse (OI) Nanofiltration (NF)	pH = 2 à 12 ν (NF) = 20 à 50 L/h · m ² ν (OI) = 10 à 50 L/h · m ²	Qualité du perméat	Coût (inv : 11 à 12,5 € · m ⁻³) Vieillesse des membranes	Dessalement (eau potable)
Phytoremédiation		Coût (< 2 € · m ⁻³ sol) Image publique (procédé « vert »)	Lenteur des mécanismes Applications spécifiques Fonction des conditions de croissance des plantes	Eaux de surface et souterraines (en contact avec les plantes)

θ : temps de séjour, ν : vitesse de filtration, inv : investissement, faibl. : faiblement

Selon (Youcef, 2006), ce traitement permet d'éliminer environ 98 % d'une concentration initiale de 0,03 mg par litre d'eau d'un pH allant de 8,5 à 11,3. La précipitation chimique à la chaux peut aboutir à des teneurs en métaux lourds souvent bien inférieures aux normes imposées. Ainsi, lors du traitement de l'eau de la Meuse, à la station de Taiffer, la teneur du cadmium diminue de 5,7 $\mu\text{g/l}$ à 0,25 $\mu\text{g/l}$ (Masschelein, 1996). L'étude de Semerjian et al. (2003) sur une eau usée a permis d'atteindre 82,4 % d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux. La présence des ions magnésium (Mg^{2+}) favorise l'abaissement du cadmium par précipitation chimique à la chaux lorsque le milieu est très basique. L'élimination du cadmium est estimée à 99 % en présence de magnésium alors qu'elle ne peut dépasser 82,4 % en son absence.

III.4.2.3.3. Échange d'ions.

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution sont retirés de cette solution par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stœchiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électroneutralité dans l'échangeur et dans la solution. Les échangeurs d'ions se présentent le plus souvent sous forme de billes sphériques, mais peuvent exister parfois sous forme de fibres (Mehellou, 2015).

Les échangeurs d'ions sont constitués de résines qui possèdent des sites actifs greffés, capables d'échanger des ions mobiles avec des ions de même charge, contenus dans les solutions avec lesquelles elles sont mises en contact. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Ce procédé est utilisé majoritairement en récupération de métaux contenus dans des effluents industriels, tels que le chrome en traitement de surface ou l'or et l'argent dans les industries électroniques et photographiques. Il contribue également à l'adoucissement de l'eau potable, pour éliminer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et dans une moindre mesure les cations Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} ou Zn^{2+} . Les résines utilisées actuellement sont essentiellement organiques, composées d'un squelette et de sites actifs, cationiques ou anioniques, greffés sur ce squelette. Les différents types de résines utilisables sont présentés dans le tableau 28, qui contient également leurs affinités respectives pour plusieurs métaux (Andrès et al., 2007).

L'élimination du cadmium par ce procédé pourrait se révéler d'une grande importance notamment au moyen de clinoptilolites et zéolites qui ont un caractère sélectif de l'échange. Il apparaît que le cadmium éliminé résulte de l'échange qui se passe entre les cations du cadmium et les cations de sodium ou de l'ammoniaque de la zéolite (Ouanoughi, 2004).

Tableau 28 : Différentes technologies d'échange d'ions et leur affinité pour différents métaux (Andrès et al., 2007).

Type de technologie d'échange d'ions	Séquence de sélectivité	Observation
Échange de cations fortement acides (H ⁺)	$\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Au}_{\text{complexé}}$	L'affinité augmente avec la valence du cation, pH = 1 à 13 Q = 0,8 à 1,2 éq/L
Échange de cations faiblement acides (Na ou COOH)	$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \equiv \text{Ca}^{2+}$	Pour cations polyvalents, pH = 3 à 8
Échange d'anions fortement basiques (OH)	Cyanures, complexes métalliques > HCrO_4^-	pH = 1 à 12 Q = 0,5 à 0,7 éq/L
Échange d'anions moyennement basiques (base libre)	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} > \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-} > \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$	Q = 0,6 à 1 éq/L
Résines complexantes ou chélatantes	$\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	

Q = capacité utile

Plusieurs études citées par **Santé Canada, (2019)**, ont indiqué que des résines échangeuses de cations fortement acides (SAC) pourraient se révéler efficaces (**Linstedt et al., 1971 ; Calmon, 1974 ; Kocaoba, 2003 ; Dabrowski et al., 2004 ; Demirbas et al., 2005 ; Kocaoba et Akcin, 2005 ; Pehlivan et Altun, 2006**).

Calmon (1974) a observé que la sélectivité des résines SAC pour le cadmium était plus forte que pour le cuivre, le zinc et le magnésium et plus faible que pour le calcium, l'argent et le baryum. De même, **Demirbas et al., (2005)** ont remarqué que la capacité d'adsorption d'une résine SAC (sous forme d'hydrogène) était plus élevée pour le cadmium que pour le cuivre et le plomb. Le coefficient de distribution du cadmium, défini comme le rapport de la concentration des ions cadmium sur la résine sur la concentration d'ions dans la solution aqueuse, augmentait dans la plage de pH de 4,0 à 9,0. **Pehlivan et Altun (2006)** ont utilisé une résine SAC pour la récupération des métaux contenus dans une solution aqueuse et constaté que le coefficient maximal de distribution du cadmium (récupération de 97 %) était obtenu dans la plage de pH de 8,0 à 9,0. Les résines échangeuses d'anions faiblement basiques sous leur forme non protonée affichent une forte sélectivité pour les métaux lourds. Les atomes d'azote des groupes fonctionnels amine ne sont pas protonés à un pH neutre et peuvent former des liaisons de coordination en cédant des paires d'électrons libres aux métaux lourds (**Höll et al., 2002 ; Zhao et al., 2002**). Dans une étude en laboratoire, une colonne de résine échangeuse d'anions faiblement basique a permis de réduire une concentration de départ de cadmium d'environ 92,0 µg/l dans de l'eau du robinet dopée à une concentration inférieure à 1,0 µg/l pour 6000 volumes de lit et avoisinant 5 µg/l à 7 000 volumes de lit (**Zhao et al., 2002**). La mise à l'essai à l'échelle pilote des résines échangeuses d'ions pour

l'élimination du cadmium constitue une étape importante pour les services publics qui envisagent d'utiliser cette technique comme procédé de traitement (**Santé Canada, 2019**).

III.4.2.3.4. Filtration sur membrane.

Les procédés à membranes ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ainsi, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants minéraux.

- ✚ Dans le cas de l'ultrafiltration, cette étape de séparation doit être précédée de la complexation du cation métallique dissous par un polymère hydrosoluble tel que l'alginate de sodium (**Benbrahim et al., 1998**). Les expériences de rétention de quelques cations métalliques (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}) ont conduit à des taux de rejet de l'ordre de 100 %. Il s'est avéré également que l'augmentation de la concentration initiale du cation se traduisait par une baisse sensible de l'efficacité du traitement. Vers les bas pH, inférieurs à 3, le taux de rejet est voisin de zéro. A l'inverse, lorsque le pH est plus élevé la formation de complexe prédomine et le rendement d'élimination des métaux tend vers 100 %. L'extension des résultats obtenus au traitement de dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les autres cations présents (**Ennassef et al., 1989 ; Benbrahim et al., 1998**).
- ✚ Le procédé d'osmose inverse utilise des membranes semi-perméables qui peuvent fournir une eau de bonne qualité en éliminant les formes solubles de cadmium. Toutefois, les installations coûtent très cher et nécessitent une maintenance rigoureuse. Ce type de membranes peut être très sensible à la qualité chimique de l'eau ; ce qui impose un prétraitement pour éliminer les matières en suspension, la dureté de l'eau et ajuster le pH et la température du milieu (**Ouanoughi, 2004**).

En ce qui concerne l'élimination du cadmium par osmose inverse. Une étude préliminaire présentait les résultats d'expériences menées dans une installation pilote par l'U.S. EPA portant sur le rejet du cadmium par plusieurs types de membranes d'osmose inverse (**Santé Canada, 2019**). Les membranes fonctionnaient à un taux de récupération variant de 9,8 % à 59 %. L'étude a montré que l'élimination du cadmium par les diverses membranes (acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate de cellulose modifié et composite de film mince) variait de 96 % à 99 % pour concentration de départ se situant entre 0,18 mg/l et 3,7 mg/l (**Clifford et Sorg, 1986**).

III.4.2.3.5. Adsorption.

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (**Degrémont, 2016**).

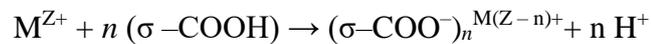
Divers chercheurs cités par **Achour et Youcef, (2003)** ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avaient l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir de solutions (**Abdelouahab et al., 1987 ; Benguella et Benaïssa, 2002 ; Cousin, 1980 ; Renaud et al., 1980**). Parmi ces matériaux, on peut citer :

✚ Dioxyde de titane.

Est un média granulaire adsorbant breveté à base de dioxyde de titane qui est utilisé pour éliminer l'arsenic et d'autres métaux lourds, dont le cadmium, de l'eau potable (**Swaim et al., 2017**).

✚ Charbon actif.

Selon **Andrès et al., (2007)**, l'élimination des métaux résulte généralement d'interactions chimiques entre les groupements de surface carboxyliques du charbon actif et les ions métalliques selon la réaction suivante, où σ représente la surface de l'adsorbant et n le nombre de ligands qui interagissent :



Le charbon actif est largement utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface spécifique qui se situe généralement entre 500 et 1000 m²/g (**Kemmer, 1984**). L'utilisation du charbon actif pour l'élimination du cadmium donne des résultats sensiblement différents selon le type de charbon utilisé. L'addition du charbon actif en poudre au moment de la floculation aboutit à des résultats peu satisfaisants. Par contre, l'élimination du cadmium peut atteindre 95% dans le cas où le charbon actif est employé en tant que lit filtrant (**Cousin, 1980**). **Gabaldon et al., (1996)** ont montré que la réduction des teneurs en cadmium par adsorption sur charbon actif dépend principalement du pH et du rapport molaire cadmium/charbon actif. Il apparaît que le meilleur rendement d'élimination peut aller de 64% à 68% pour une fraction molaire du cadmium égale à 10⁻⁴ M et une concentration de charbon actif de 6,7 g/l (**Ouanoughi, 2004**).

✚ Les Argiles.

Selon **Ichcho et al., (2002)**, les schistes bitumineux marocains de Tamahdit (Maroc) sont des roches feuilletées contenant 268,7 g d'argile / Kg et capables d'éliminer totalement le cadmium en solution si elles sont activées à haute température (950 °C). On obtient un rendement de 99,6 % dans le cas du traitement de 50 mg/l de Cd²⁺ par 2,4 g/l de ce matériau adsorbant.

Bolton et Evans (1996) ont examiné la capacité de rétention de Cd par certains sols de propriétés diverses de l'Ontario (Canada). Ces sols contiennent entre 33 et 708 g d'argile/Kg. Des expériences d'adsorption en discontinu ont été menées à pH non corrigé du sol ainsi que dans un écart de valeurs de pH corrigés (4,4 à 6,9) par adjonction d'acides ou de bases. Pour tous les sols testés, l'adsorption du Cd augmentait avec le pH et avec la concentration de Cd en solution. La modélisation de la complexation de surface montre que les substances humiques sont les principales surfaces d'adsorption aux valeurs de pH égales ou supérieures à environ 3,5, tandis

que les oxydes de fer hydratés (OFH) ne jouent pas un rôle important dans la complexation qu'aux valeurs de pH dépassant 7 (Youcef, 2006).

L'intérêt porté ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde est justifié par (Meunier, 2002) :

- ❖ Leur abondance dans la nature ;
- ❖ La présence de charges électriques sur ces surfaces ;
- ❖ L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

✚ Alumine activée.

Dans une étude en laboratoire, Naiya et al., (2009) ont constaté que de l'alumine activée neuve permettait de réduire de 97 % une concentration initiale de cadmium de 10 mg/l dans une plage de pH variant de 5,0 à 6,0 et présentait une capacité d'adsorption maximale de 35 mg Cd²⁺/g d'adsorbant. L'hydroxyde de cadmium commençait à précipiter à un pH supérieur à 7,0. Une élimination du cadmium de plus de 90 % a été observée après trois cycles de régénération (Santé Canada, 2019).

✚ Média filtrant enrobé de fer.

L'efficacité du sable enrobé de fer pour l'adsorption des ions métalliques et de la matière organique naturelle présents dans l'eau a été étudié (Edwards et Benjamin, 1989 ; Ahmedzeki, 2013). Edwards et Benjamin (1989) ont utilisé une colonne remplie de sable enrobé de fer et observé un taux d'élimination de 89 % par rapport à une concentration initiale de cadmium de 2,8 mg/l à un pH de 8,5. De même, Ahmedzeki (2013) a obtenu un taux d'élimination de 97 % pour une concentration initiale de 15 mg/l, à un pH de 9,0 lors d'expériences par lots (Santé Canada, 2019).

III.5. Effet de la coagulation-floculation sur le fer et le cadmium dans les eaux.

Différents métaux lourds peuvent être éliminés par coagulation-floculation au chlorure ferrique. Lors de la précipitation de l'hydroxyde ferrique une coprécipitation de nombreux ions métalliques (Mn, Zn, Mo, Ni, Cd, As) peut se passer. Les rendements de cette coprécipitation varient entre 95 et 100%. Il est à noter que le procédé de coagulation-floculation intervient aussi dans la précipitation des eaux industrielles de fabrication et dans le traitement des eaux résiduaires urbaines ou industrielles (Rodier et al., 2016).

La coagulation par les sels d'aluminium et de fer élimine très bien l'argent, le chrome (III) et l'étain ; la teneur en plomb, en vanadium, en cadmium et en mercure est abaissée de 50 à 90 % ; le cuivre (dans certains cas), le zinc, le nickel et le baryum sont mal éliminés. Quant au cobalt, au molybdène et au chrome (VI), ils ne subissent aucune réduction. Une élimination satisfaisante du chrome (VI) peut être obtenue en le réduisant en chrome (III) par le sulfate ferreux, avec

précipitation d'hydroxydes (**Degrémont, 2016**). Le tableau 29 présente l'efficacité de la coagulation sur différents métaux.

Tableau 29 : Efficacité de la coagulation filtration sur différents métaux (**Andrès et al., 2007**).

Métaux	Efficacité (%)
Ag, Cr(III), As	≈ 100
Pb, Hg, Cd	50 à 90
Cu, Zn, Ni, Ba	< 50
Cr(VI), Mo	≈ 0

Lakhdari, (2011), en essayant de voir l'effet du processus de coagulation-floculation sur la quantité des métaux lourds dans les eaux usées de la STEP de Ain El Houtz, Il mesura la concentration de certains métaux lourds avant et après traitement. L'eau a été traitée par 26 mg/l de $[Al_2(SO_4)_3]$ à pH = 7,6 et à une température de 18°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Impact de la coagulation-floculation sur les concentrations des métaux lourds. (**Lakhdari, 2011**).

	Eau brute	Eau traitée
Fe mg/l	1,9	0
Cd mg/l	0,11	0,03
Cu mg/l	9	3
Hg mg/l	0,3	0
Mn mg/l	20	2
Pb mg/l	1,5	0,4

Lakhdari, (2011) a remarqué que la concentration des métaux existant dans l'eau diminue pendant la coagulation-floculation. Etant donné que le coagulant comporte des molécules chargées négativement, cela leur donne la possibilité de réagir comme ligands et de se complexer avec les métaux qui sont déjà présents dans l'eau à traiter. Si ces métaux sont déjà complexés avec les particules colloïdales la déstabilisation de celles-ci par effet de coagulant et de floculant implique leur intégration dans les floes formés. (**Heidmann et Calmano, 2008 ; Zongo et al., 2009**). La diminution de la concentration après traitement n'est pas régulière pour tous les métaux, cela revient premièrement à ce que la quantité initiale n'est pas la même pour les éléments, une petite quantité est facilement complexée (comme le Fe), et deuxièmement à la différence de la taille du cation métallique qui est un critère majeur dans la complexation où plus un métal est grand et plus il a tendance à se coordonner avec des molécules neutres ou anioniques, ce qui favorise son élimination. (**Zongo et al., 2009 ; Nadji, 1998**).

Dans le cas de la déferrisation, **Gosh et al., (2008)**, ont rapporté que 99,2% du Fe^{2+} peut être éliminé d'une eau de robinet dopée de 25 mg/L de Fe^{2+} par électrocoagulation. De même, ils

ont trouvé que plus de 99,6% du Fe^{2+} est éliminé d'un effluent synthétique par électrocoagulation avec un pH 7 en utilisant des électrodes en zinc. Quant à l'étude de **Hashim et al., (2017)** effectuée avec une concentration de 20 mg/L, une efficacité d'élimination maximale de 99% a été obtenue à un pH 6 au moyen d'un réacteur cylindrique d'électrocoagulation.

Dans le cas du cadmium, la floculation au sulfate d'aluminium ou au sulfate ferrique est très sensible aux variations de pH. Les résultats optima sont obtenus pour des pH supérieurs à 8. Le sulfate d'aluminium donne des résultats nettement moins bons que le sulfate ferrique (**Cousin, 1980**). Selon l'**USEPA (1977)**, le traitement au sulfate ferrique d'une eau contenant initialement 0,03 mg de cadmium/l permet d'en éliminer plus de 90 % à un pH dépassant 8, et seulement 30 % au pH 7. La coagulation au sulfate d'aluminium élimine moins de 50 % du cadmium à un pH allant de 6,5 à 8,3.

Les études de **Sorg et al., (1978)**, ont révélé que les traitements classiques dépendaient du pH, le taux d'élimination du cadmium augmentant avec le pH, dans la plage de 7,0 à 9,0. Bien que l'alun et le sulfate de fer utilisés comme coagulants affichent des tendances comparables pour ce qui est de l'élimination, le sulfate de fer produit des taux d'élimination plus importants que l'alun à un pH donné. Dans un essai pilote réalisé à l'aide d'une eau de surface faiblement alcaline (50-60 mg/l de CaCO_3) traitée avec une dose de sulfate de fer de 30 mg/l et dont les concentrations de cadmium de départ étaient de 0,028 mg/l et de 0,048 mg/l, les taux d'élimination du cadmium étaient de 99 % (pH de 8,8) et de 96 % (pH de 8,7), respectivement. Lorsque le pH était ramené à moins de 7,0, les taux d'élimination chutaient à 30 % et à 25 %, respectivement. A des pH de 8,0, 7,9 et 6,9, une dose d'alun de 30 mg/l a permis de réduire une concentration moyenne de cadmium de 0,04 mg/l de 73 %, 65 % et 36 %, respectivement (**Santé Canada, 2019**). Dans des essais de floculation, **Sorg et al., (1978)** ont constaté qu'une augmentation des doses d'alun déterminait un accroissement linéaire des taux d'élimination du cadmium. A un pH de 8,3, en faisant passer la dose d'alun de 20 mg/l à 60 mg/l, ils ont augmenté le taux d'élimination d'environ 20 % pour atteindre une élimination maximale d'environ 60 %. Cependant, une augmentation de la dose de sulfate de fer n'améliorait que légèrement l'élimination du cadmium. Les essais de floculation ont aussi montré qu'une dose d'alun de 30 mg/l permettait d'obtenir une concentration de cadmium de 0,01 mg/l dans de l'eau de surface traitée lorsque la concentration initiale était d'environ 0,02 mg/l ou moins. Le sulfate de fer était plus efficace que l'alun, une dose de 20 mg/l permettant de réduire une concentration initiale de cadmium de 0,1 mg/l à 0,01 mg/l à un pH de 8,7 (**Sorg et al., 1978**). Dans une étude en banc d'essai, **Najm et al., (2017)**, ont indiqué qu'une concentration de cadmium de départ de 2,3 $\mu\text{g/l}$ avait été ramenée à moins de 0,4 $\mu\text{g/l}$ à l'aide d'une dose de chlorure de fer de 5 mg/l à un pH de 9,0 et que le cadmium ne pouvait être éliminé à de faibles valeurs de pH.

III.6. Conclusion.

La pollution par les métaux lourds est une des préoccupations majeures des stations de traitements d'eau potable. Les métaux lourds sont des polluants généralement engendrés par l'activité humaine et qui ont un fort impact toxicologique. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels comme le fer, d'autres connus comme étant toxiques comme le cadmium.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de passer en revue les principales caractéristiques du fer et du cadmium, leurs formes, leurs présences dans l'environnement et leurs effets sur l'être humain. On a donné une idée sur la problématique de la pollution des eaux par le fer et le cadmium en Algérie notamment les eaux potables.

Concernant le fer, c'est un élément essentiel pour le métabolisme humain. Cependant, lorsque la concentration du fer ferreux dépasse en fait environ 0,3 mg/l, au contact de l'oxygène de l'air celui-ci s'oxyde pour former des oxyhydroxydes insolubles de couleur rouille, ce qui provoque des problèmes d'ordre esthétique et organoleptique. En outre, ces précipités de fer sont néfastes aux systèmes de traitement et d'exploitation des eaux et présentent un risque potentiel de colmatage des membranes dans les stations de traitement membranaire. De ce fait, la norme Algérienne recommande une valeur de 0,3 mg/l.

Quant au cadmium, il pose un sérieux problème pour l'environnement. Les eaux naturelles contiennent, en général, moins d'un microgramme de cadmium par litre. Mais lorsque les teneurs en cet élément deviennent élevées, son origine n'est plus géochimique et devient le fait d'une contamination engendrée par les activités humaines. La toxicité du cadmium ne dépend pas seulement de sa concentration mais de ses formes chimiques et son comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol). Elle peut engendrer de graves maladies en raison de son effet chronique. Afin de réduire les effets néfastes du cadmium, la législation impose des teneurs limites en ce métal dans les eaux potables, dans les rejets industriels, dans les boues d'épuration et dans les sols cultivés.

Ce chapitre, nous a permis aussi de présenter les différentes techniques qui peuvent servir à l'abattement des teneurs du fer et du cadmium dans les eaux. De nombreuses techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. Tous les procédés décrits, soit pour l'élimination du fer ou du cadmium, sont apparus comme ayant des efficacités variables et dépendant de plusieurs paramètres réactionnels tels que le pH de l'eau, la concentration initiale du polluant, la présence de la matière organique, etc.

On assiste ces dernières années à l'émergence de nouvelles techniques permettant d'éliminer ou de recycler ces métaux. Elles restent encore à l'état d'étude en laboratoires mais semblent toutefois prometteuses.

CHAPITRE I :

PROCÉDURE

EXPERIMENTALE.

I.1. Introduction.

Le but principal de ce chapitre est de présenter globalement les modes opératoires suivis lors de nos essais expérimentaux et au cours desquels il a été nécessaire de :

- ✚ Déterminer les caractéristiques physico-chimiques des échantillons d'eaux utilisées comme milieux de dilution des composés organiques et métalliques testés.
- ✚ Réaliser la préparation des solutions mères des composés organiques et métalliques, des sels, des adjuvants de floculation, et du coagulant.
- ✚ Réaliser des essais de floculation pour différentes concentrations des composés organiques et métalliques, et dans des milieux de dilution différents afin d'optimiser ce procédé.

I.2. Préparation des solutions.

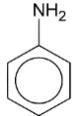
I.2.1. Solutions des composés organiques et métalliques utilisés.

Nos essais ont été réalisés en solutions préparées par dissolution des composés organiques et métalliques, dans différents milieux de dilution. Toute la verrerie est nettoyée soigneusement avec un mélange sulfochromique, rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110°C. Il est à remarquer essentiellement que lors de la coagulation-floculation, l'ajustement du pH par l'introduction de solutions tampons a été volontairement évité afin de ne pas provoquer des réactions secondaires avec le coagulant. Des solutions d'acide chlorhydrique 0.1N ou de soude 0.1N ont été alors utilisées pour acidifier ou basifier le milieu.

I.2.1.1. L'aniline.

L'aniline, connue également sous les noms de aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine, est un composé organique aromatique dérivée du benzène, toxique pour l'homme et l'environnement. L'aniline utilisée se présente sous forme d'une solution colorée dont les caractéristiques sont les suivantes (tableau 31) :

Tableau 31 : Caractéristiques et structure de l'aniline (INRS, 2022).

Masse molaire	Formule moléculaire	Densité	Pureté	Structure chimique
93,13 g/mole	C ₆ H ₅ -NH ₂	1,022	99 %.	

I.2.1.2. Les substances humiques.

Les substances humiques utilisées pour les besoins de notre étude portent le nom de « Natrium huminate » (traduit par humate de sodium) ; produit commercialisé par JANSEN CHIMICA et qui provient de l'extraction d'humus par de la lessive de soude. L'analyse élémentaire des substances humiques de type humate de sodium est présentée ci-dessous.

Tableau 32 : Analyse élémentaire de substances humiques
(Type humate de sodium) (Ahour, 2001).

Composition chimique %	C %	H %	N %	O %	Na %
<i>Humate de sodium</i>	51	6,50	1,10	35,30	6,10

I.2.1.3. Le Cadmium.

La solution mère du cadmium est préparée à raison de 1 g/l de cadmium en faisant dissoudre 1,631 g de chlorure de cadmium CdCl₂ à 99 % de pureté (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée ou d'eau minéralisée. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir l'étalonnage de l'électrode spécifique au cadmium, soit pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium utilisées dans le cadre des essais.

I.2.1.4. Le Fer.

Pour préparer la solution mère du fer, nous avons utilisé le Chlorure Ferreux Tétrahydraté (FeCl₂ · 4H₂O) en poudre caractérisé par une masse moléculaire = 198.8121 g/mol et une densité = 1,93. On a dilué 10 g du sel (FeCl₂ · 4H₂O) dans un litre d'eau distillée. Cette solution a été utilisée lors des essais en solutions synthétiques d'eau distillée ou d'eaux minéralisées.

I.2.2. Solution de coagulant.

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Une solution mère de 10 g/l est préparée régulièrement dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

I.2.3. Solutions de sels minéraux.

Une grande partie du présent travail a été conduite d'abord en eau distillée puis enrichie à des teneurs variables en sels. Concernant les sels minéraux, nous avons testé (CaCl_2 , CaCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl et Na_2SO_4) sous forme de solutions mère à 10 g/l pour chaque ion, et (CaSO_4) sous forme d'une solution mère à 1 g/l pour faciliter la dissolution de ces sels dans l'eau distillée.

I.2.4. Solutions d'oxydants.

La solution mère de permanganate de potassium a été préparée à partir de l'eau distillée enrichie par 10 g/l de KMnO_4 . Avant utilisation cette solution est soumise à une agitation magnétique, son titre exact en g/l est vérifié par la solution de thiosulfate de sodium (N/10).

Pour la chloration, on a utilisé une solution concentrée d'eau de javel (hypochlorite de sodium) d'environ 49° chlorométriques qu'on dilue dans l'eau distillée. Avant utilisation, cette solution est ramenée à pH = 7.5 à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré. Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (**Rodier et al., 2016**). Les solutions d'oxydants ont été conservées dans des flacons teintés, afin d'éviter l'effet de la lumière.

I.2.5. Les adjuvants de floculation utilisés.

Dans notre étude, nous avons testé deux types de charbon actif, deux types de bentonite bute, et une solution de chaux.

I.2.5.1. Charbon actif.

Ce sont deux charbons commercialisés, leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 33.

Tableau 33 : Caractéristiques des charbons actifs testés (**Ouakouak, 2017**).

Charbon actif	Produit utilisé	pH	Granulométrie	Surface spécifique (m^2/g)
Grains (CAG)	DARCO, produit Aldrich	Acide	0,3 - 0,5 (mm)	550
Poudre (CAP)	Riedel –de Haen	---	20 (nm) Mésoporeux	658

I.2.5.2. Bentonite.

Les deux bentonites utilisées proviennent du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) et de M'Zila (Mostaganem), en se basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité de ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux) (**ENOF, 2005**). Ces caractéristiques sont résumées dans le tableau 34.

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques des bentonites (Guergazi et al., 2013).

Type de Bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange méq/100 g	pH	Poids spécifique (g/cm ³)
Bentonite de Maghnia	80	95	6,2	2,645
Bentonite de Mostaganem	65	72	9,1	2,714

Les bentonites utilisées ont été introduites sous formes de poudre à des doses préalablement pesées. On ce qui concerne la chaux ; une solution mère est préparée sous forme de lait de chaux en faisant dissoudre 10 g de chaux dans un litre d'eau distillée.

I.2.5.3. La chaux.

La solution mère de chaux est préparée sous forme de lait de chaux en faisant dissoudre 10 g de chaux dans un litre d'eau distillée. Cette suspension doit être constamment agitée afin d'éviter toute décantation. L'agitation a été réalisée avec un agitateur magnétique (Fisher band 10 510). La chaux utilisée durant le traitement était la chaux hydratée (Ca(OH)₂) à 95 % de pureté.

I.2.6. Milieux de dilution.

Au cours de nos manipulations, les milieux de dilution ont été dopés d'une certaine quantité de composés organiques ou métalliques testés. Ces solutions sont maintenues sous agitation magnétique pendant une heure, et ce pour permettre la dissolution de ces composés et l'homogénéisation de la solution. Cinq milieux de dilution ont été utilisés :

- ✚ L'eau distillée d'une conductivité de 3 à 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH de 6 à 7.
- ✚ Trois eaux commercialisées en bouteilles, l'eau de Lalla Khadîdja et l'eau Ifri provenant des collines de Kabylie et l'eau de Youkous provenant de la Wilaya de Tébessa.
- ✚ Eau provenant d'un puits qui a une profondeur de 14 m à la ville de Bouhmama, Wilaya de Khenchela.
- ✚ Quatre eaux de forages,
 - ❖ Deux provenant de la ville de Biskra, la première (El Alia 1) c'est l'eau du forage du jardin public El Alia, la deuxième (El Alia 2), c'est l'eau du forage de l'université.
 - ❖ Une de la région de Sidi Khelil (commune de Chetma).
 - ❖ La dernière eau provient de la région de Fontaine des gazelles (Commune El Outaya), Wilaya de Biskra.
- ✚ Deux eaux de surfaces provenant des barrages de Fontaine de gazelles et Foum El-Gherza, de la région de Biskra.

Les caractéristiques principales de chaque eau sont résumées dans le tableau 35. Quelques essais ont été également réalisés sur des solutions préparées à partir d'eau distillée enrichie en sels minéraux (CaCl₂, CaSO₄, CaCO₃, MgCl₂, MgSO₄, NaCl et Na₂SO₄).

Tableau 35 : Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution testées.

Eau	Eaux souterraines								Eaux de surface (Barrages)	
	Lalla Khedidja	Youkous	Ifri	Fontaine des Gazelles	Bouhmama	Sidi Khelil	El Alia 1	El Alia 2	Fontaine de gazelles	Foum El-Gherza
Turbidité (NTU)	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	3.2
pH	8.06	7.95	7.87	7.7	7.40	7.65	7.59	7.3	7.62	7.25
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	312	444	550	725	1099	1330	4660	4910	1157	1168
Minéralisation (mg/l)	240.10	317.86	393.76	519.1	833.64	1008.86	3534.81	3724.45	877.64	886
TH ($^{\circ}\text{F}$)	26.2	36	48	50	97.2	86	180	208	88	112
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	11.2	13	21	22	24	18	3.5	21	9	8
Ca ²⁺ (mg/l)	76.47	114	144	160	310.46	224	590	400	216	288
Mg ²⁺ (mg/l)	17	18	28.8	24	47	72	78	259.2	51.6	96
Na ⁺ (mg/l)	10	14	16	-	87.81	-	388.64	-	-	-
Cl ⁻ (mg/l)	39.05	53.25	60	70	95.85	135	1267.35	400	110	100
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	14	24	42	93	266	580	800	1200	465	200
Fe ²⁺ (mg/l)	0.06	0.06	-	-	0.15	-	0.25	-	0.12	0.14
K ⁺ (mg/l)	0.00	6.6	2.5	2.8	1.6	3.7	6.6	8.8	22	12
Cd ²⁺ ($\mu\text{g}/\text{l}$)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	19
NO ₃ ⁻ (mg/l)	1.772	10.189	-	-	11.075	-	21.707	-	-	-
PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0.34	0.16	-	-	0.2	-	0.28	-	-	-
NH ₃ -H (mg/l)	0.17	0.16	-	-	0.11	-	0.16	-	-	-
Mn ²⁺ (mg/l)	0.3	0.2	-	-	0.3	-	0.3	-	-	-
M.O aromatiques : Absorbance à 254 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	0.084	0.057

I.3. Techniques analytiques.

I.3.1. Spectrophotométrie.

Les composés organiques sont dosés en spectrophotométrie par mesure de l'absorbance réalisée sur un appareil UV-visible Jenway 6405 UV/Vis, le trajet optique étant de 1 cm avec des cuves en quartz. Les concentrations résiduelles des composés organiques sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage qui sont établies pour chaque série d'essai. Les longueurs d'ondes sont de 254 nm et 280 nm respectivement pour les substances humiques et l'aniline. Les figures 19 et 20 représentent les courbes d'étalonnage des composés en question dans de l'eau distillée et les milieux minéralisés.

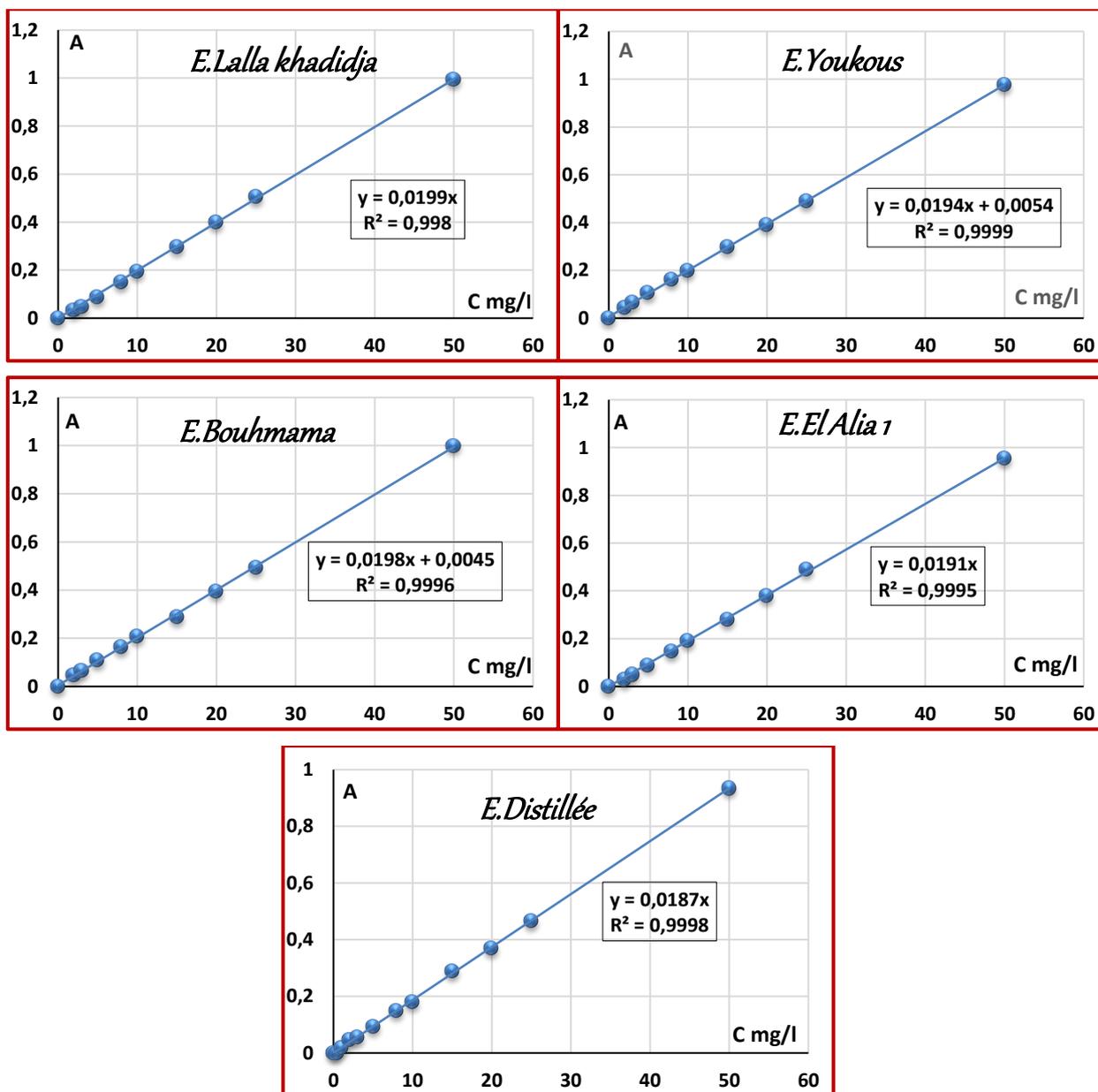


Figure 19 : Courbes d'étalonnage des substances humiques dans des milieux de minéralisations différentes.

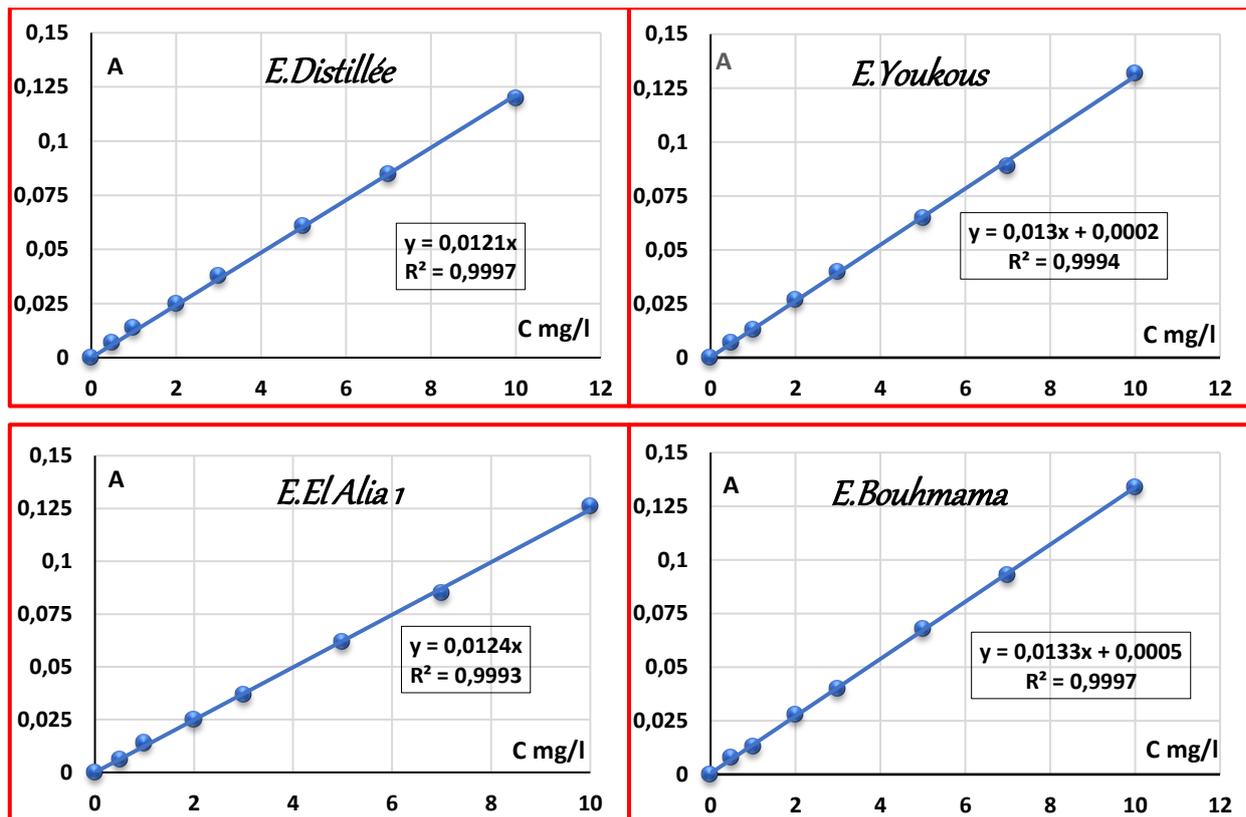


Figure 20 : Courbes d'étalonnage de l'aniline dans des milieux de minéralisations différentes.

I.3.2. Dosage du cadmium.

Pour le dosage du cadmium, différentes techniques ont prouvé leur efficacité telles que la polarographie, la chromatographie, la méthode colorimétrique ainsi que la spectrométrie d'absorption atomique (limite de détection de 0,001 à 0,2 µg/l) (Rodier et al, 2016 ; LCPE, 1994). Cependant, la méthode potentiométrique utilisée pour la détermination de la teneur en cadmium au cours de nos essais, semble intéressante et peut se substituer aux techniques précitées. L'utilisation des électrodes spécifiques n'a cessé de croître depuis les premières publications de Frank et Ross en 1966 (Ali-Mokhnache et Messadi, 1992). L'électrode utilisée est conçue pour détecter et déterminer les ions cadmium (Cd^{2+}) de solutions aqueuses et peut être utilisée en laboratoire ou sur terrain. Durant nos essais, la détermination des teneurs en cadmium a nécessité l'utilisation de l'appareillage suivant :

- ✚ Electrode de référence au chlorure d'argent (ELIT 001 AgCl 56113).
- ✚ Electrode spécifique aux ions cadmium (Elit 8241 Cd^{2+} 55670).
- ✚ Agitateur magnétique de type Fisher Band 10510.
- ✚ pH-mètre potentiomètre (Elit 202 ISE).
- ✚ Un support complet d'électrodes.

La méthode potentiométrique utilisée lors de dosage du cadmium nécessite tout d'abord d'établir un étalonnage de l'électrode spécifique. Pour ce faire, nous avons mesuré le potentiel (lu

sur le pH-mètre potentiomètre) pour les solutions étalons (de 0,004 à 50 mg/l) en Cd^{2+}). Il est imposé de répéter cette opération avant chaque série d'essais. Nous présentons, à titre d'exemple une droite d'étalonnage (figure 21).

En utilisant la méthode des moindres carrés, la droite obtenue a pour équation :

$$E(\text{mV}) = 11,777 \text{ Ln } C - 191,33$$

E : potentiel (mV).

C : concentration du cadmium (mg/l).

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9905$. Cette droite est représentée par la figure 21.

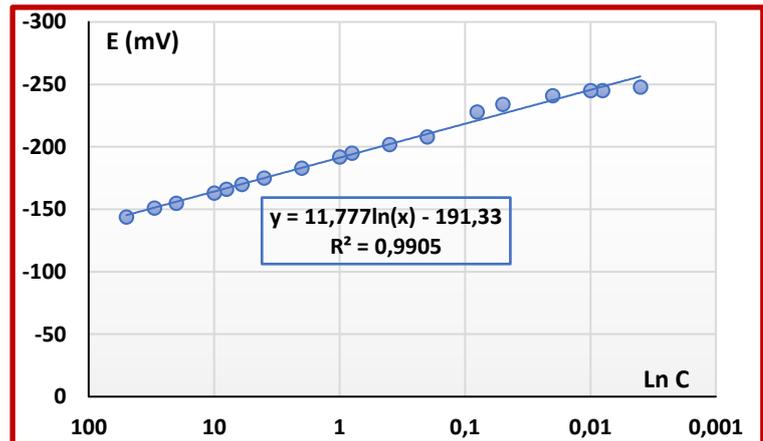


Figure 21 : Courbe d'étalonnage de l'électrode du cadmium.

I.3.3. Dosage du fer.

Le dosage du fer a été effectué en utilisant la méthode colorimétrique par l'intermédiaire d'un photomètre de type "PALINTEST PHOTOMETER 5000".

I.3.4. Dosage des paramètres physico-chimiques des eaux.

- ✚ Le pH est mesuré par un pH-mètre digital. L'étalonnage est effectué avant chaque essai avec des solutions tampons 4, 7, et 9.
- ✚ La turbidité : mesurée par la méthode néphélométrique à l'aide d'un turbidimètre "HACH".
- ✚ Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à L'EDTA et par acidimétrie (**Rodier et al., 2016**).
- ✚ La conductivité est mesurée en utilisant un conductimètre électrique de type LF90.
- ✚ Le dosage de Mg^{+2} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{-2} , et NO_3^- a été effectué par un photomètre du type "PALINTEST photometer 5000".
- ✚ Le dosage des chlorures a été effectué par la méthode de Mohr.
- ✚ Le dosage de l'aluminium résiduel a été effectué par un photomètre du type "HANNA C 100 multiparameter ion specific meter".

I.4. Description des essais.

I.4.1. Description des essais de floculation "JAR-TEST".

Le jar test est une méthode traditionnelle considérée comme étant un moyen d'étude et de contrôle, et qui permet d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur le processus de coagulation-floculation. Le matériel d'essai est constitué par 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 béchers remplis chacun de 500 ml d'eau. Les conditions d'agitation pour lesquels nous avons opté sont le résultat d'une étude antérieure faite dans le même laboratoire. Ces conditions sont :

- ✚ 2 minutes d'agitation rapide avec une vitesse égale à 200 tours / min.
- ✚ 30 minutes d'agitation lente avec une vitesse égale à 60 tours / min.
- ✚ 30 mins de décantation après laquelle le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0,45 μm .

Après décantation, l'analyse des échantillons clarifiés prélevés permettent de déterminer les rendements de l'élimination des composés organiques et métalliques par la relation suivante :

$$R \% = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{où :}$$

C_0 : Concentration initiale du composé à éliminer (mg/l).

C_f : Concentration finale du composé à éliminer (mg/l).

I.4.2. Description des essais de la combinaison de la floculation avec des procédés physico-chimiques.

I.4.2.1. Effet des adjuvants de la floculation sur les rendements d'élimination.

Dans le but d'améliorer les rendements d'élimination des composés organiques et métalliques étudiés par la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, nous avons testé différents adjuvants de floculation tels que la chaux, deux types de charbon actif, la bentonite de Mostaganem et la bentonite de Maghnia. Les essais de coagulation-floculation sont effectués selon les conditions conventionnelles de Jar-test dans des milieux aqueux enrichis en composés organiques et métalliques testés. Ces adjuvants sont introduits durant l'étape de l'agitation rapide avant et après l'ajout du coagulant ainsi que pendant l'agitation lente.

I.5. Conclusion.

Ce chapitre a eu pour objectif de présenter les méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons d'abord décrit la préparation des solutions nécessaire à nos essais. Nous avons pu également montrer les conditions expérimentales adoptées pour la technique de jar-test par laquelle il a été procédé aux essais de coagulation-floculation des composés organiques et métalliques étudiées ; ensuite, nous avons présenté les techniques analytiques permettant de juger l'efficacité de la coagulation-floculation et l'influence de la minéralisation sur elle. Les résultats et leurs interprétations sont présentés dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II :

INCIDENCE DE LA

FLOCCULATION SUR

L'ELIMINATION DE

L'ANILINE.

COMPARAISON AVEC

LES SUBSTANCES

HUMIQUES.

II.1. Introduction.

Le présent chapitre a pour but d'étudier l'influence de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium dans des milieux de minéralisation variable sur les rendements d'élimination de l'aniline. Une comparaison des résultats obtenus avec les rendements d'élimination des substances humiques (SH) a été faite. Différents paramètres réactionnels (pH de coagulation, concentration des composés organiques, dose de coagulant) seront étudiés au cours des essais de floculation réalisés en eau distillée. Quelques essais seront également consacrés à la floculation de l'aniline dans des eaux naturellement minéralisées. L'effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur les concentrations des deux composés

organiques sera aussi étudié. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

II.2. Résultats et discussion des essais en solutions synthétiques d'eau distillée.

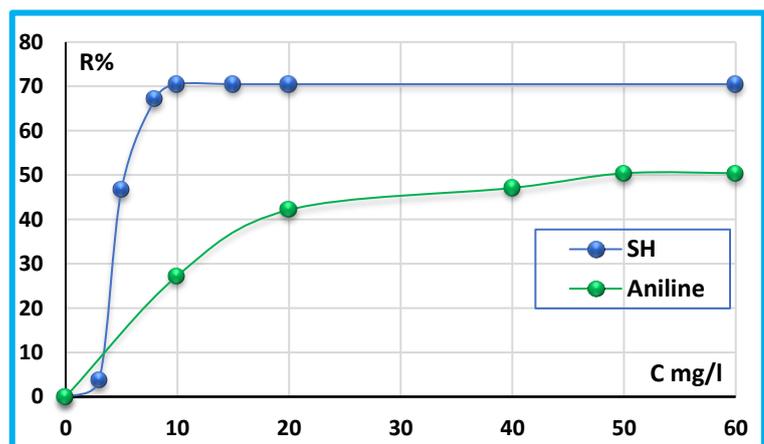
II.2.1. Influence de la dose de coagulant.

Au cours de cette étape, nous avons tenté de coaguler selon la technique de Jar-Test des solutions d'eau distillée contenant une concentration fixe d'aniline ou de SH avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium dans le but de chercher la dose optimale de coagulant qui correspond au meilleur rendement.

Dans le cas de l'aniline (figure 22), nous pouvons constater que plus la dose de coagulant augmente et plus le pourcentage d'élimination devient important, jusqu'à une valeur optimale de coagulant, à partir de laquelle le rendement reste constant.

Pour les SH, les résultats obtenus (figure 22) permettent de remarquer que dans ce cas, les pourcentages d'abattement augmentent et se stabilisent après une certaine dose optimale de coagulant, dont la valeur est très faible par rapport au cas précédent.

Figure 22 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de l'aniline et des SH en eau distillée, [Aniline] = [SH] = 5 mg/l.

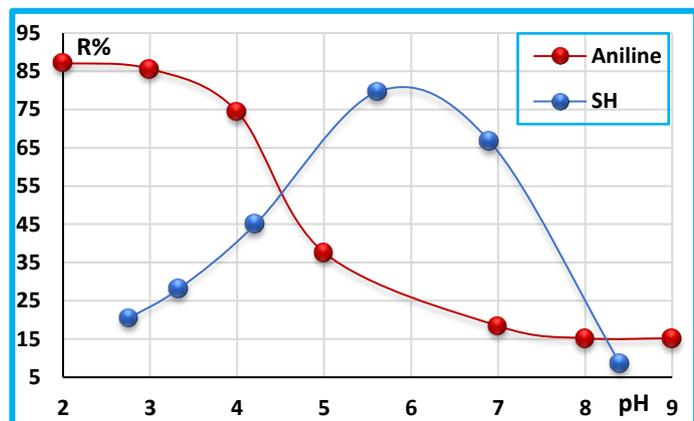


La stabilité des rendements d'élimination de l'aniline après la dose optimale, est due probablement aux mécanismes de coagulation prédominants, qui seraient essentiellement des mécanismes de surface, représentés par une complexation avec les espèces hydrolysées cationiques ou anioniques de l'aluminium aboutissant à des formes organoaluminiques solubles ou insolubles selon le pH des solutions (Rezég et Achour, 2009). Les faibles rendements d'élimination de l'aniline observés par rapport aux rendements d'élimination des substances humiques, peuvent être expliqués probablement par la nature du composé étudié, à savoir son état dissous ainsi que sa faible masse moléculaire et dimensions. Dans notre cas, la présence de la fonction amine et les faibles taux d'élimination de ce composé – par rapport aux SH - peuvent nous inciter à penser que les structures $-NH_2$ sont peu affectés par la floculation (Hecini et al., 2017), tout au moins dans nos conditions expérimentales.

II.2.2. Influence du pH sur la floculation.

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination de l'aniline (5 mg/l) en eau distillée. L'étude du paramètre pH s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques et d'autre part la spéciation du coagulant (forme solubles ou insolubles, chargées ou neutres) (Hecini et Achour, 2010). La dose de sulfate d'aluminium introduite correspond à la dose optimale déjà déterminée au cours de l'étape précédente. L'ajustement du pH (de 2 à 9) a été réalisé durant la phase d'agitation rapide. La figure 23 récapitule les résultats obtenus et présente l'évolution du rendement d'élimination en fonction du pH initial des solutions.

Figure 23 : Influence du pH sur les rendements d'élimination de l'aniline et des SH en eau distillée, [Aniline]= [SH]= 5 mg/l.



Nous pouvons observer que l'optimum de l'élimination de l'aniline correspond à des pH très acides. Il faut remarquer qu'à pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable. Ainsi, la valeur du rendement optimal passe de 50,41% à pH non ajusté à 87,2 % à pH = 2. A pH inférieur à 4,5, l'ion Al^{3+} prédomine et il devient la seule forme d'aluminium existante à pH plus bas (pH inférieur à 3) (Desjardins, 1999). A ces conditions particulières le mécanisme d'élimination prédominant serait une neutralisation par compression de la double couche. Cela va nous permettre de supposer que ce mécanisme est plus efficace pour éliminer l'aniline par rapport aux autres mécanismes.

Dans le cas des SH, La figure 23 montre que leur élimination est meilleure à pH acide et notamment pour des pH compris entre (5,0 et 5,64). Ces valeurs du pH optimal que nous avons obtenues confirment les résultats cités dans la bibliographie (Huang et Shiu, 1996 ; Rezeg, 2010 ; Hacini, 2016). A ces pH les réactions mises en jeu sont probablement nombreux compte tenu de la présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées d'aluminium (solubles et insolubles) et de la forme dissociée des SH à ce pH voisin de 5. Toutefois, les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes et une des réactions possibles est la formation de composés hydroxo-aluminiques solubles. Bien que minimes, d'autres réactions peuvent compétitivement

apparaître à ce pH, notamment avec les floccs constitués par un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées telles que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (Wais-Mossa et Mazet, 1991). Un échange de ligand à la surface des floccs peut avoir lieu (Greenland, 1971).

A des pH neutres ou basiques, l'élimination des SH en eau distillée est beaucoup moins efficace qu'à pH = 5 à 6. Elle s'expliquerait par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium (Van Benschoten et Edzward, 1990).

II.2.3. Influence de la concentration initiale.

Pour apprécier l'effet d'une variation de la concentration initiale, nous avons tenté d'examiner la floculation de concentrations croissantes de l'aniline et de SH. Les concentrations initiales choisies sont de 2, 5, 8 et 10 mg/l. La floculation de ces solutions par le sulfate d'aluminium nous a permis d'obtenir les résultats illustrés par les figures 24 et 25.

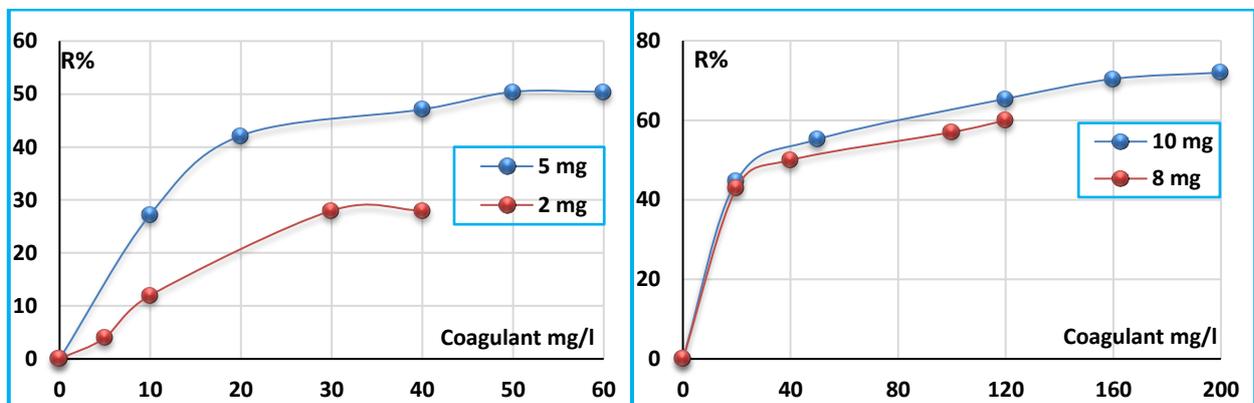


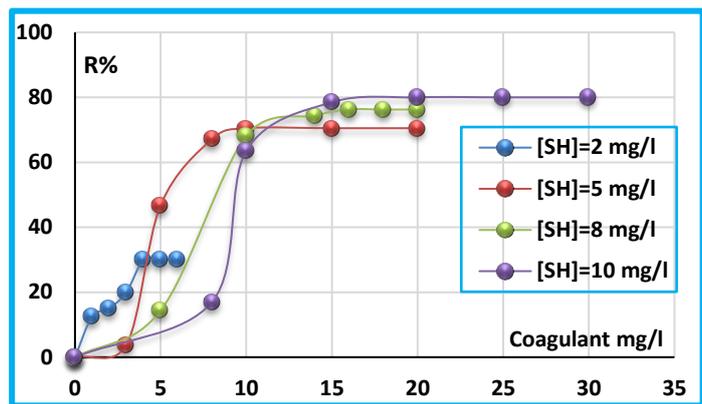
Figure 24 : Rendements d'élimination de l'aniline en différentes concentrations et en fonction de la dose de coagulant.

Dans le cas de l'aniline, nous pouvons constater que plus la dose de coagulant augmente et plus le pourcentage d'élimination devient important. En fait, au pH de l'eau distillée, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium peut mener non seulement à des espèces cationiques de l'aluminium mais aussi à la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$, qui pourrait adsorber ces composés organiques. Ceci peut expliquer l'amélioration des rendements d'élimination de l'aniline lorsque sa teneur diminue. Cependant, les composés organiques à faibles masses moléculaires et dissous sont généralement faiblement éliminés quelles que soient la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. C'est en particulier le cas de la plupart des composés phénoliques (Achour et Guesbaya, 2005).

Pour les SH (figure 25), nous pouvons constater que les pourcentages d'abattement augmentent et se stabilisent après une certaine dose optimale de coagulant. Par ailleurs, Nous avons pu aussi vérifier que la dose optimale de coagulant semble suivre une loi linéaire : $Y = 2X$

(C'est-à-dire : 2 mg de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ / 1 mg de SH) en fonction de la concentration initiale des SH, notamment dans la gamme testée et en eau distillée.

Figure 25 : Rendements d'élimination des SH à différentes concentrations en fonction de la dose de coagulant.



A partir des résultats de floculation des deux composés, nous avons pu constater que le pourcentage d'élimination et la dose de coagulant dépendent largement de la nature des composés organiques. Ainsi les composés ayant les masses moléculaires les plus élevées et la structure chimique la plus complexe (présence de plusieurs fonctions carboxyles et hydroxyles) sont mieux abattus avec des taux de traitement moins importants.

II.3. Influence de la minéralisation des eaux sur la floculation de l'aniline et les SH.

II.3.1. Influence de sels minéraux spécifiques sur la floculation de l'aniline et les SH.

Cette phase d'étude a pour but de tester l'effet de divers sels minéraux ($CaCl_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $NaCl$ et Na_2SO_4), pris individuellement, sur l'élimination des deux composés organiques.

Les figures 26 et 27 permettent de visualiser les effets variables des sels minéraux testés sur l'élimination des SH et de l'aniline.

- ✚ Les ions calcium et magnésium introduits entraînent une faible amélioration du rendement d'élimination de l'aniline et une amélioration progressive du rendement d'élimination des SH. Une amélioration qui commence à diminuer pour les fortes teneurs en sels dans les deux cas. Pour d'expliquer cette diminution, on peut suggérer que l'effet inhibiteur des anions (Cl^- et SO_4^{2-}) prend de l'importance, ce qui va se traduire par une diminution du potentiel Zêta et un déplacement du point isoélectrique.
- ✚ Dans le cas des SH, on peut suggérer qu'une compétition entre les ions Cl^- et SO_4^{2-} et les SH intervient lors du mélange. Ainsi, avec les sulfates, la réaction suivante peut se produire (Achour, 2001) : $[Me_x(OH)_y]^{+n} + SO_4^{2-} \rightarrow [Me_x(OH)_{y-1}SO_4^{(n-1)+}] + OH^-$.
- ✚ L'ajout du $CaCO_3$ nous a permis de visualiser l'effet inhibiteur des carbonates sur l'élimination de l'aniline et des SH.
- ✚ Dans le cas du sodium l'effet inhibiteur des anions (Cl^- et SO_4^{2-}) pourrait être prépondérant par rapport à l'amélioration qui pourrait apporter un cation tel le sodium dans le cas des deux

composés organiques. Nous pouvons observer ainsi un effet promoteur des cations testés dans cet ordre : $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^{+2}$.

✚ Les anions testés ont un effet inhibiteur qui varie selon l'ordre : $\text{CO}_3^{-2} > \text{SO}_4^{-2} > \text{Cl}^-$.

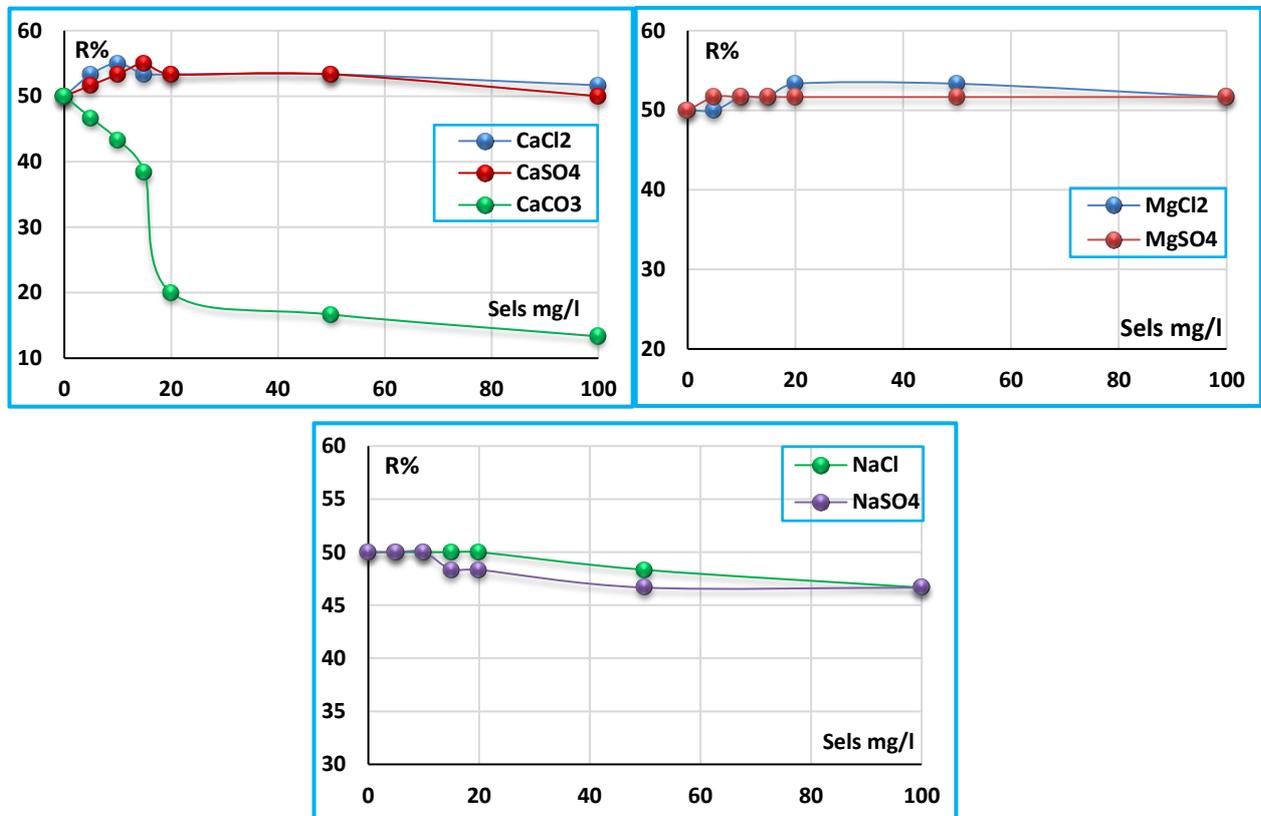


Figure 26 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ = 50 mg/l.

Les résultats concordent avec les travaux déjà réalisés au laboratoire (Guesbaya et Achour, 1998 ; Rezeg et Achour, 2009 ; Hecini et Achour, 2010 ; Bacha, 2017), et avec les recherches de certains auteurs (Bernhardt et al., 1985 ; Wais-Mossa et Mazet, 1991), et qui se sont surtout intéressés à l'effet bénéfique des ions calcium.

Concernant les mécanismes qui peuvent intervenir lors de la floculation de l'aniline et des SH, en présence des sels, nous pouvons suggérer qu'il y a :

- ✚ Adsorption des cations, notamment le calcium sur les floes d'hydroxyde ce qui aboutit à la création de nouveaux sites d'adsorption : $[\text{Me}_x (\text{OH})_y]^{+n} + \text{Ca}^{+2} \rightarrow [\text{Me}_x (\text{OH})_{y-1} \text{OCa}] + \text{H}^+$.
- ✚ Formation de complexes (calcium – matières organiques) insolubles.

Il est à noter que pour les SH, un autre mécanisme pourrait intervenir, il s'agit de : l'effet de pontage des ions Ca^{+2} entre les formes anioniques des SH ($\text{pK}_a = 4.2$ et 8.2) et les espèces chargées négativement du coagulant.

En revanche, l'addition des anions sulfates et carbonates conduisent à un abaissement de la charge de surface des hydroxydes métalliques (Letterman et al., 1979 ; Achour, 2001).

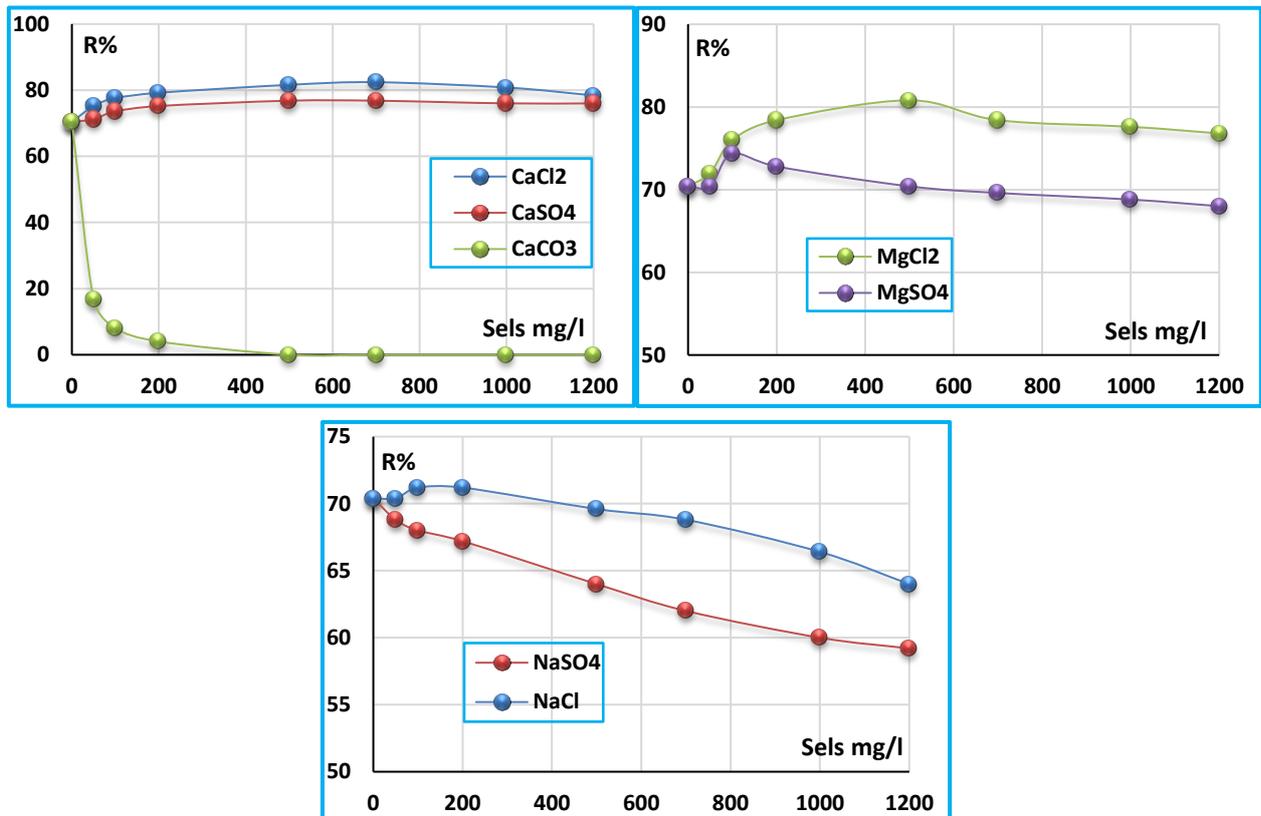


Figure 27 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 10 mg/l.

La variation du pH (figure 28) dans le cas de l'aniline confirme le faible effet des sels sur les rendements d'élimination. La présence de CaCl₂ et en particulier de Ca²⁺ améliore légèrement l'élimination de l'aniline quel que soit le pH de coagulation. Les résultats confirment aussi que la présence des carbonates, entraîne une dégradation du rendement d'élimination de l'aniline.

En ce qui concerne l'effet du pH sur les rendements d'élimination des SH en présence de sels, l'analyse de la figure 29 indique que la présence des sels a :

- ✚ Basculé le pH optimal vers un pH presque neutre.
- ✚ Amélioré les rendements d'élimination, et a élargi la gamme optimale du pH dans les deux sens (vers les pH acides et basiques).
- ✚ Apart le cas de l'ajout du CaCO₃, On peut remarquer une faible variation des rendements en fonction du pH, par rapport aux rendements enregistrés en absence des sels.

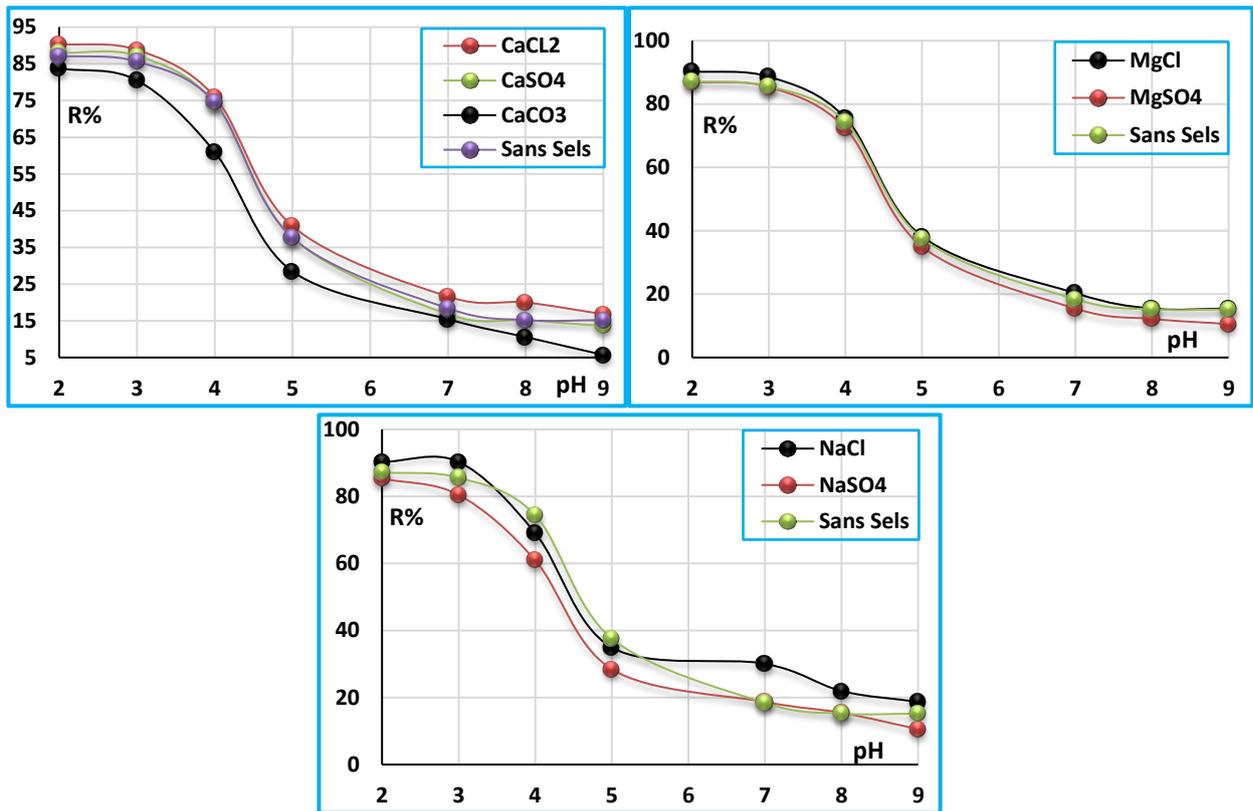


Figure 28 : Influence du pH sur l'élimination de l'aniline en présence de sels minéraux en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 50 mg/l.

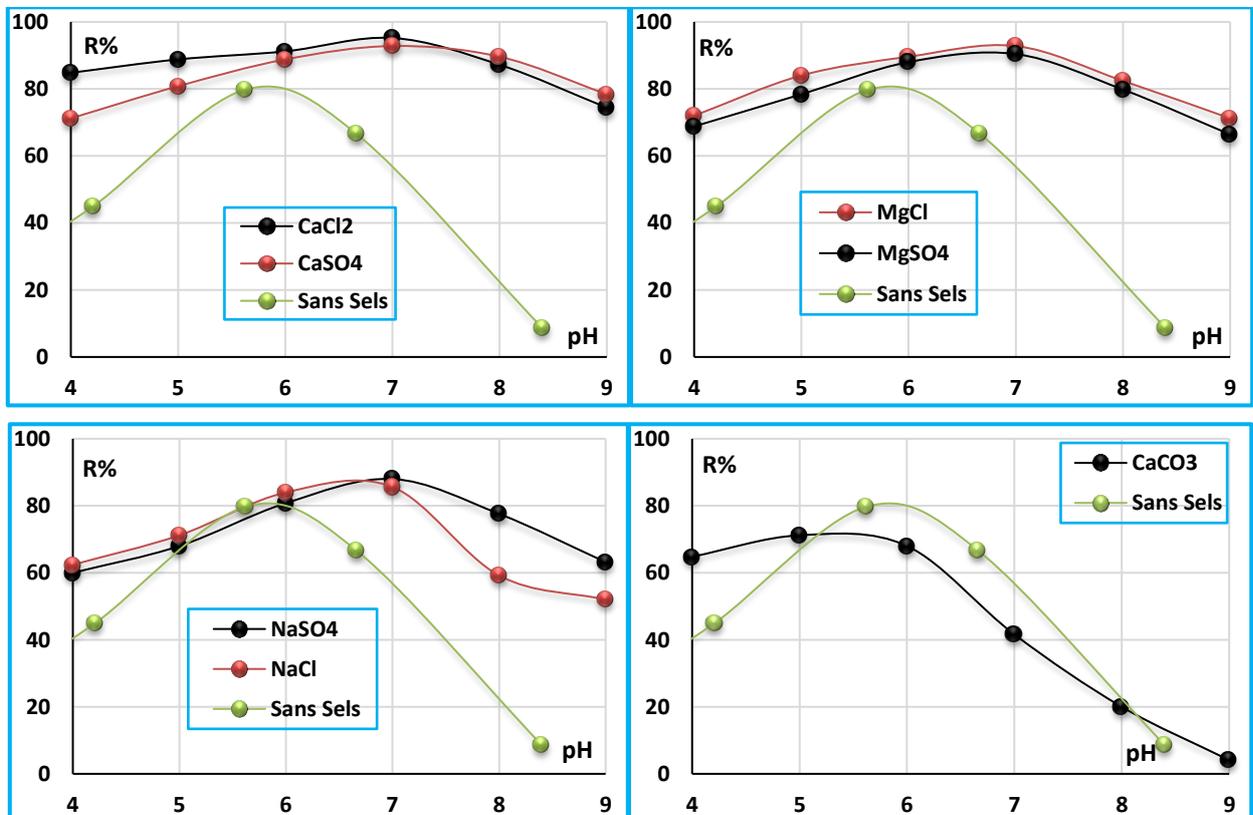


Figure 29 : Influence du pH sur l'élimination des SH en présence de sels minéraux en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 10 mg/l.

Les travaux réalisés au sein du laboratoire de traitement des eaux du département d'hydraulique de l'université de Biskra (Guesbaya et Achour, 1998 ; Khellili et Mellaoui, 2000 ; Rezeg et Achour, 2009 ; Hecini et Achour, 2010 ; Bacha, 2017), et la synthèse des travaux de Mazet et al. (Mazet et al, 1992), Angbo (Angbo, 1989), et Lefebvre (Lefebvre, 1990), nous ont permis de déduire trois hypothèses proposées pour confirmer l'effet bénéfique de ces ions -surtout le Ca^{2+} et Mg^{2+} - sur les rendements d'éliminations enregistrées malgré la variation du pH :

- ✚ Formation de complexes Cations-SH, insolubles.
- ✚ Adsorption préalable des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , et Na^+ sur les floccs d'hydroxyde avant qu'il y ait adsorption des SH, d'où la création de nouveaux sites d'adsorption c'est-à-dire que la charge positive des complexes métalliques formés augmente lorsque la teneur en Ca^{2+} , Mg^{2+} , et Na^+ croît. Ceci a été mis en évidence en particulier par des études de variation de potentiel Zêta. Ainsi plus le potentiel est positif et plus il y a élimination des SH (Wais-Mossa et Mazet, 1991 ; Angbo, 1989).
- ✚ Effet de pontage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} entre les formes anioniques des SH et les espèces chargées négativement du coagulant (Jekel, 1986).

Par ailleurs, l'effet inhibiteur des sulfates et des carbonates (et plus au moins les chlorures), peut être expliqué par l'adsorption de ces anions sur les hydroxydes métalliques en abaissant ainsi, la charge de surface ou même à la limite la faire changer de signe. L'addition de ces anions se traduit aussi par une baisse importante du potentiel Zêta. Une compétition entre ces ions négatifs et les SH négatives intervient lors du mélange.

II.3.2. Elimination de l'aniline et des SH en eaux minéralisées.

Le but de cette étape est d'évaluer les pourcentages d'élimination de l'aniline et des SH par floculation d'eaux minéralisées. Les essais de floculation réalisés sur les différents types d'eaux minéralisées testées nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés sur la figure 30.

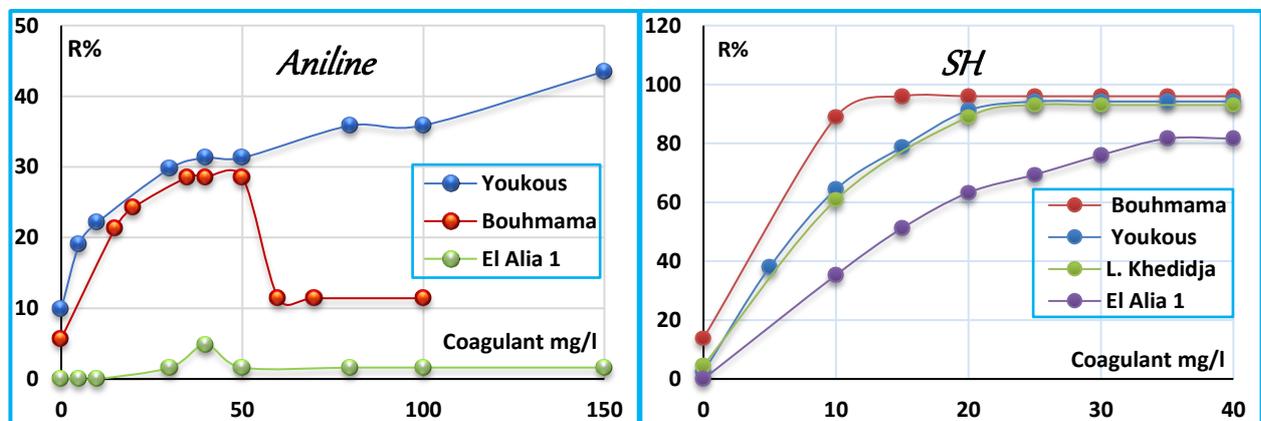


Figure 30 : Rendements d'élimination de l'aniline et des SH en fonction de la dose de coagulant en eaux minéralisées, [SH] = 5 mg/l, [Aniline] = 5 mg/l.

Pour l'aniline, et à partir des courbes englobées dans la figure 30 nous pouvons remarquer que contrairement aux SH, l'aniline est faiblement abattue par floculation et qu'il n'y a pas une variation notable du rendement en fonction de la dose de coagulant. Il est à noter qu'une meilleure élimination est obtenue avec l'eau de Youkous qu'avec les deux autres eaux. En effet une dose de 150 mg/l de sulfate d'aluminium induit 43,51 % d'abattement de l'aniline.

Nous pouvons lier la faible élimination de l'aniline aux pH des essais (7 ÷ 8). Ceci pourrait expliquer aussi le fait que le rendement s'améliore pour les fortes doses de coagulant (évolution du pH vers la gamme acide). On observe aussi une certaine variation des rendements et ce en fonction des caractéristiques physico-chimiques des eaux mettant en évidence surtout la contribution de la minéralisation globale notamment le calcium sur l'élimination.

Toutefois, l'influence reste très limitée et ce probablement à cause de l'intervention d'ions inhibiteurs tels que : les chlorures, les sulfates et les carbonates.

Dans le cas des SH, nous pouvons affirmer que les SH sont bien éliminées par le sulfate d'aluminium quel que soit le milieu de dilution des SH. Les pourcentages d'élimination varient d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant : E. Bouhmama > E. Youkous > E. Lalla kh > E. El Alia 1. En ce qui concerne la dose optimale de coagulant, chaque eau a sa dose optimale à partir de laquelle le rendement se stabilise. Concernant l'aluminium résiduel, les plus faibles concentrations correspondent à l'optimum de l'élimination et semblent conformes aux normes (<0.2 mg/l). Le tableau 36 récapitule les résultats optima de ces essais.

Tableau 36 : Les rendements d'élimination des SH, les doses optimales de coagulant et l'aluminium résiduel pour différents milieux de dilution, [SH] = 5 mg/l.

Eaux	Dose optimale (mg/l)	R% optimal	Al résiduel (mg/l)
El Alia 1	35	81,63	0,03
Lalla Khadîdja	25	94,00	0,07
Youkous	25	95,20	0,08
Bouhmama	15	95,46	0,09

En se référant aux caractéristiques des eaux étudiées (Cf. tableau 35, p 102), il semble que la variation du rendement ne dépend pas d'un seul paramètre, minéralisation totale ou TH. En effet, si on avait tenu compte seulement de la minéralisation totale, ou du TH un meilleur rendement aurait été obtenu pour l'eau de El Alia 1 (TH =180°F, minéralisation totale = 3534,8 mg/l). Or, nous avons pu constater que les trois autres eaux ayant des TH et des conductivités plus

faibles, avaient été mieux coagulées. Ceci nous a permis de supposer l'influence de plusieurs paramètres minéraux d'une façon simultanée.

Cela peut être justifié par les résultats d'autres études récentes qui ont montré que certains éléments minéraux ont un effet inhibiteur lors de la coagulation-floculation des substances humiques tels que les sulfates et les chlorures (Achour, 2001), (Rezeg, 2010), (Hacini, 2016). D'autres ont un effet promoteur tels que les éléments participant à la dureté totale, et en particulier le calcium (Jekel, 1986 ; Wais-Mossa et Mazet, 1991 ; Letterman et Vanerbrook, 1983). Ce dernier représente 37,24% de la minéralisation totale de l'eau de Bouhmama, 35,86% pour l'eau de Youkous, 34,23% pour l'eau de Lalla Khadîdja, tandis qu'il ne représente que 16,7% de la minéralisation totale de l'eau de El Alia 1. Le faible rendement de cette dernière eau par rapport aux autres eaux est dû aussi à la présence excessive des éléments inhibiteurs (les chlorures = 35,85%, les sulfates = 22,63%). C'est cette hypothèse même qui permet d'expliquer le fait qu'à rendement égal, le taux de coagulant diminue au fur et à mesure que le pourcentage d'éléments participant à la dureté totale augmente (Guesbaya et Achour, 1998).

II.3.3. Elimination de l'aniline et des SH en eau de surface.

Nous nous sommes intéressés à la fin de notre étude à observer l'incidence de la coagulation sur l'abattement des composés organiques directement en eau de surface. Nous avons mené nos essais d'abord en eau brute puis en eau brute dopée en composés organiques.

II.3.3.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de barrage Foum El-Gherza.

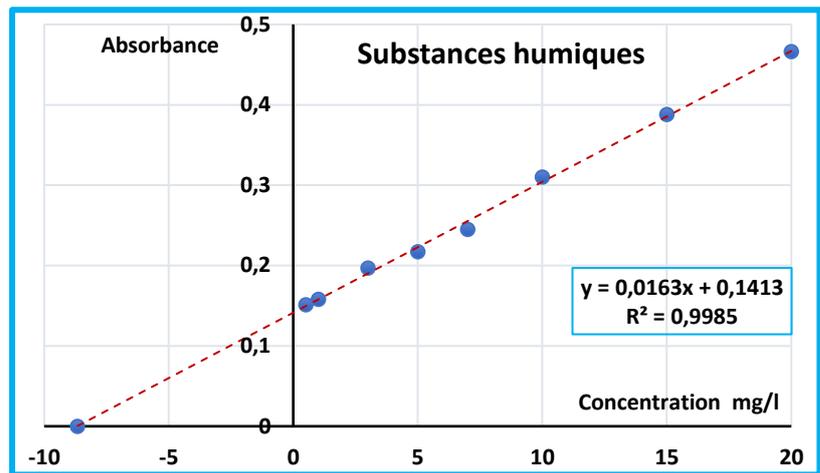
Les caractéristiques physico-chimiques des eaux du barrage, que nous avons déterminé sont présentées dans le tableau 35. Les valeurs des paramètres de ce dernier indiquent une qualité moyenne de cette eau de surface avec des teneurs assez importantes en éléments minéraux et notamment la dureté. Par contre, les chlorures et les sulfates sont à des concentrations moyennes (par rapport aux eaux souterraines de la région).

La concentration des substances humiques en eau du barrage est déduite de la corrélation que nous avons réalisée (tableau 37 et figure 31), elle est de l'ordre de 8,67 mg/l.

Tableau 37 : Etalonnage des substances humiques en eau de barrage Foum El-Gherza.

C (mg/l)	0,5	1	3	5	7	10	15	20
Absorbance	0,151	0,158	0,197	0,217	0,223	0,310	0,388	0,466

Figure 31 : Corrélation entre teneurs en SH ajoutées et Absorbance en UV 254 nm.



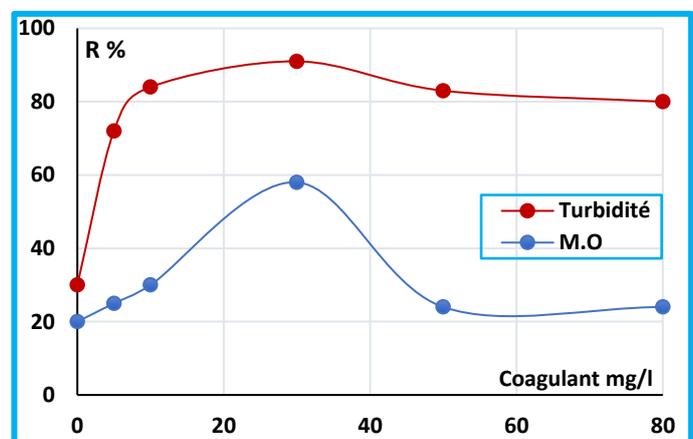
II.3.3.2. Essai de jar-Test sur l'eau brute.

Les résultats des essais de coagulation par des doses croissantes de sulfate d'aluminium de l'eau brute du barrage Foug El-Gherza sont résumés sur la figure 32.

Nous pouvons remarquer essentiellement que les doses optimales de coagulant correspondant à l'élimination de la turbidité et l'abattement de la charge organique coïncident. Ceci impliquerait que la matière organique se trouve en partie sous forme colloïdale.

Concernant le mécanisme prédominant intervenant et suite aux valeurs de pH, il s'agirait du phénomène d'adsorption sur les floes $Al(OH)_3$. Après la dose de 30 mg/l de coagulant on assiste également à un phénomène de restabilisation des colloïdes.

Figure 32 : Essai de jar-test de l'eau de barrage Foug El-Gherza.



II.3.3.3. Essai de Jar-Test sur l'eau de barrage dopée en composés organiques.

L'étude est poursuivie mais en dopant cette fois-ci l'eau de barrage par 10 mg/l d'aniline ou de SH. Les résultats obtenus pour les deux composés organiques testés (figures 33 et 34) montrent, comme dans le cas des eaux minéralisées une faible élimination de l'aniline par rapport aux substances humiques. La présence d'une charge organique initiale pourrait en particulier gêner l'élimination de l'aniline par le sulfate d'aluminium.

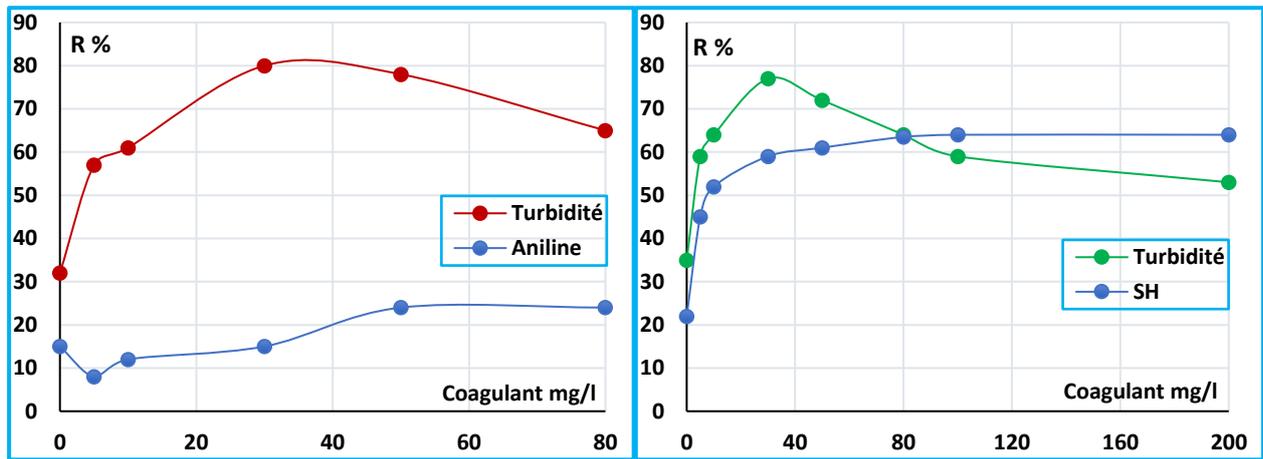


Figure 33 : Essais de jar-test de l'eau du barrage Foum El-Gherza dopée en **aniline**
[aniline] = 10 mg/l.

Figure 34 : Essais de jar-test de l'eau du barrage Foum El-Gherza dopée en **SH**
[SH] = 10 mg/l.

Nous constatons que la dose optimale pour l'élimination de la turbidité est de 30 mg/l que ce soit pour l'aniline ou les substances humiques. Par contre, la charge organique nécessite un taux de traitement plus important. Par ailleurs, signalons qu'il n'y a pas de restabilisation de la fraction colloïdale. Ceci provient du fait que les composés organiques testés sont en majorité à l'état dissous.

II.4. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination de l'aniline et les SH.

II.4.1. La bentonite.

II.4.1.1. Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.

Les figures 35 et 36 présentent les résultats des essais de l'utilisation de la bentonite comme adjuvants de floculation. Pour ce faire, nous avons adopté deux bentonites, qui proviennent des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia) et de M'Zila (Mostaganem). En se basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité de ENOF, (ENOF, 2005). Les deux figures montrent clairement que l'utilisation de la bentonite de Maghnia améliore les rendements d'élimination de l'aniline. En effet, l'utilisation de la bentonite de Maghnia élève le rendement d'élimination de 50,41 % (son bentonite) à un rendement de 83,60 %, soit une amélioration de 33,19 %, pour une dose de bentonite = 200 mg/l. En ce qui concerne la bentonite de Mostaganem, aucun changement significatif n'a été observé ; juste une faible amélioration de 2,05 % pour les faibles doses de bentonite ; puis une détérioration massive des rendements.

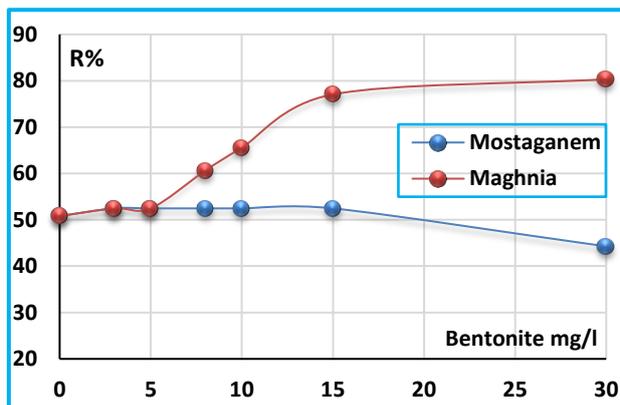


Figure 35 : Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'**aniline** en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3]$ = 50 mg/l.

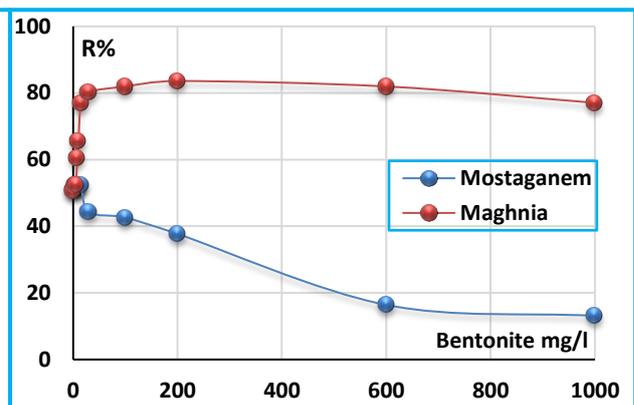


Figure 36 : Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination de l'**aniline** en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3]$ = 50 mg/l.

Pour expliquer cette grande différence de rendement entre les deux bentonites, nous devons revenir aux caractéristiques des deux bentonites, surtout leurs pH et surface spécifique. Le pH basique de la bentonite de Mostaganem (pH = 9,1) peut influencer fortement les mécanismes de coagulation-floculation en changeant les formes du coagulant vers des formes moins efficaces ; son oublier que les pH acides présentent le milieu favorable pour l'élimination de l'aniline selon, nos résultats déjà présentés (Cf. figure 24, p 112). En ce qui concerne la surface spécifique, celle de la bentonite de Maghnia dépasse celle de la bentonite de Mostaganem avec un pourcentage de 18.75 % ; ce qui peut aussi expliquer cette grande différence de rendement entre les deux bentonites.

Dans le cas des SH et selon les résultats (les figures 39 et 40), montrent que, l'ajout de la bentonite n'améliore que peu les rendements d'élimination et juste pour les faibles doses de bentonite (≤ 7 mg/l), après cette dose les deux bentonites inhibent l'élimination des SH. Cela peut-être justifier par la difficulté que trouve les SH pour pénétrer à l'intérieur des feuillets des deux bentonites à cause de leur taille et ne leur permet de s'adsorber que grâce à des phénomènes de pontages favorisés par certains éléments minéraux tels que le calcium (Guesbaya, 1998).

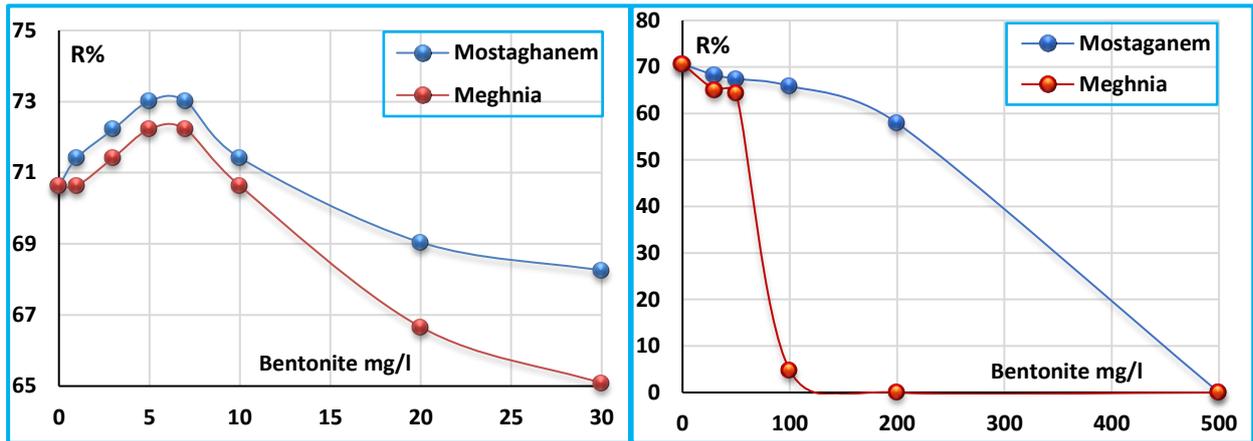


Figure 37 : Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3]$ = 10 mg/l.

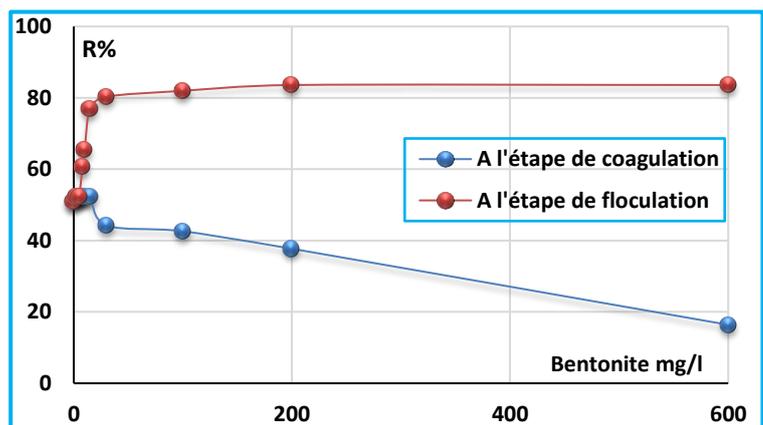
Figure 38 : Effet de l'ajout de la bentonite à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3]$ = 10 mg/l.

II.4.1.2. Effet de l'ajout de la bentonite avec le coagulant sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.

Les figures 41 et 42 présentent les résultats de la comparaison entre l'ajout de la bentonite avec le coagulant (au début de la coagulation), et au cours de l'étape de floculation des deux composés organiques.

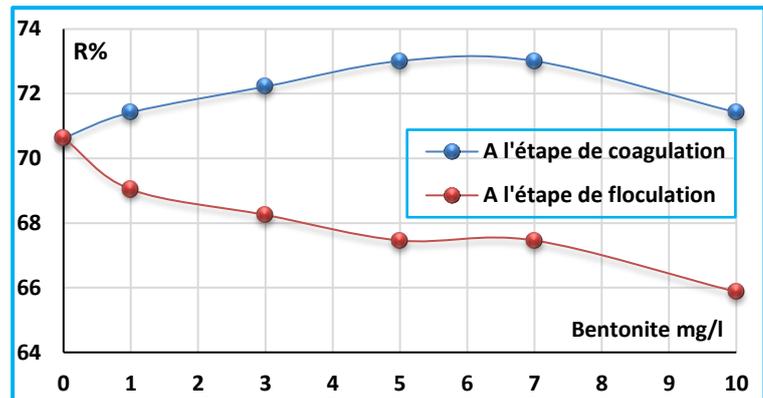
Les deux graphes montrent clairement que l'ajout de la bentonite avec le coagulant détériore les rendements d'élimination, contrairement à son ajout à l'étape de floculation, où la bentonite conserve son pouvoir adsorbant et permet un abattement optimal de la matière organique (Guesbaya et Achour, 2003).

Figure 39 : Effet de l'ajout de la bentonite sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3]$ = 50 mg/l.



Cela peut être justifié aussi, par le fait que le coagulant considère la bentonite ajoutée comme étant une quantité de MES, qui doit être déstabilisée, ce qui demande une quantité supplémentaire de coagulant. A l'absence de cette quantité supplémentaire, les rendements d'élimination de l'aniline et des SH baissent, avec l'augmentation des quantités de bentonite ajoutés.

Figure 40 : Effet de l'ajout de la bentonite sur l'élimination des SH en eau distillée, [SH] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3] = 10$ mg/l.



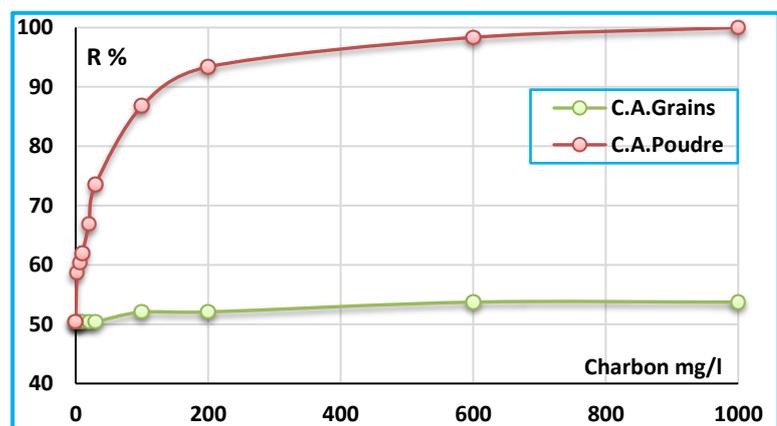
II.4.2. Le Charbon actif.

II.4.2.1. Effet de l'ajout du charbon actif en poudre et en grains à l'étape de floculation sur l'élimination d'aniline et des SH en eau distillée.

Au cours de cette étape de l'étude, les essais de coagulation-floculation sont conduits sur une solution synthétique contenant une concentration constante d'aniline ou de SH en eau distillée. Des doses croissantes de charbon actif en poudre ou en grains sont introduites dans les différents béchers. Le charbon actif est connu comme l'un des meilleurs adsorbants dans le monde du traitement des eaux. Il présente une très grande porosité et une surface spécifique importante de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme de charbon. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption (Kheliel, 2018).

Les figures 43 et 44 montrent que l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) améliore d'une manière significative les rendements d'élimination de l'aniline et des SH même à des faibles doses. A fortes doses, on a remarqué l'élimination totale de l'aniline (figure 43). L'ensemble des résultats obtenus montrent aussi que les rendements d'élimination sur le charbon actif en poudre sont en général supérieurs à ceux obtenus lors de l'utilisation du charbon actif en grains.

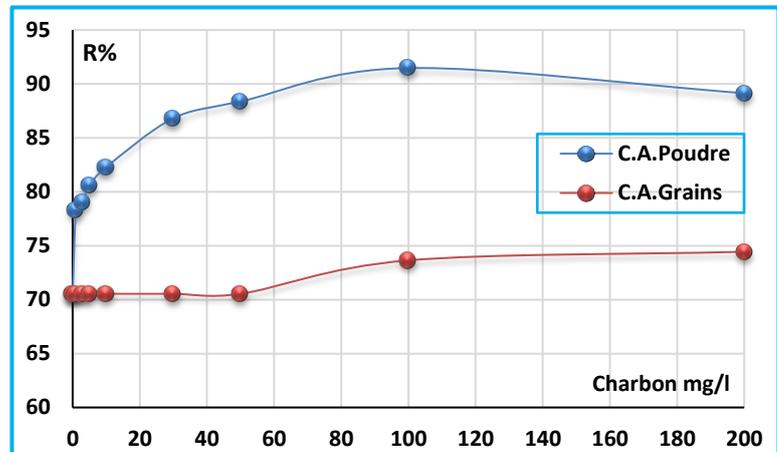
Figure 41 : Effet de l'ajout du charbon actif à l'étape de floculation sur l'élimination de l'aniline en eau distillée, [Aniline] = 5 mg/l, $[Al_2(SO_4)_3] = 50$ mg/l.



Ce dernier n'a pas en réalité un effet significatif sur les rendements par rapport à l'utilisation du coagulant seul. Avec une grande dose de 600 mg/l, juste une faible amélioration de 6% du rendement a été observée.

Pour expliquer la différence entre l'utilisation du charbon actif en poudre et en grains, on doit une autre fois revenir aux caractéristiques des deux matières. En fait, La surface spécifique, - qui joue un rôle très important dans l'adsorption - du charbon actif en poudre dépasse celle du charbon actif en grain avec un pourcentage de 16,41% ; ce qui présente un avantage pour le charbon actif en poudre.

Figure 42 : Effet de l'ajout du charbon actif à l'étape de floculation sur l'élimination des SH en eau distillée. [SH] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 10 mg/l.



II.4.2.2. Effet de l'ajout du charbon actif en poudre avec le coagulant sur l'élimination de l'aniline en eau distillée.

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du charbon actif en poudre avec le coagulant sur l'élimination de l'aniline en eau distillée. Les résultats présentés dans les figures 45 et 46, confirment l'efficacité accrue du charbon actif en poudre utilisé soit avec le coagulant ou en étape de floculation des deux composés organiques. Les résultats montrent qu'il n'y a pas une grande différence entre l'utilisation du charbon à l'étape de coagulation ou à l'étape de floculation surtout dans le cas des SH.

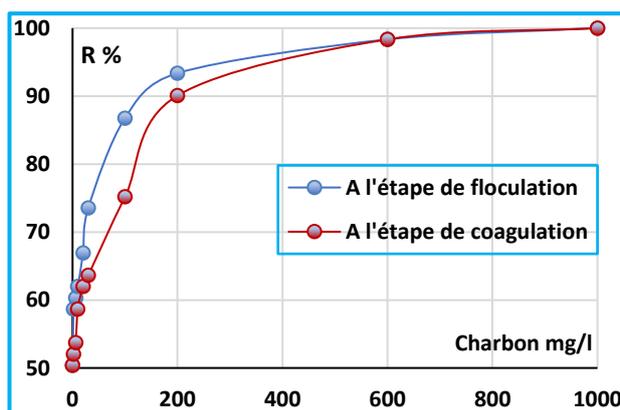


Figure 43 : Effet de l'ajout du charbon actif en poudre sur l'élimination de l'aniline en eau distillée. [Aniline] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 50 mg/l.

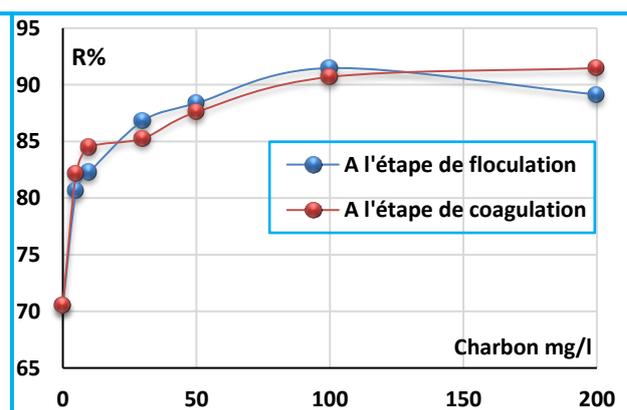


Figure 44 : Effet de l'ajout du charbon actif en poudre sur l'élimination des SH en eau distillée. [SH] = 5 mg/l, [Al₂(SO₄)₃] = 10 mg/l.

Dans le cas de l'aniline l'utilisation du charbon actif en poudre à l'étape de floculation dépasse légèrement les rendements de son utilisation avec le coagulant ; cela est dû probablement au pouvoir du charbon actif à adsorber mieux la matière organique floculée que la matière organique dissoute.

II.6. Conclusion.

L'objectif de ce chapitre était d'observer l'efficacité du sulfate d'aluminium dans l'élimination de l'aniline et des SH par floculation et d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux de dilution sur l'efficacité de l'élimination de ce composé organique.

En eau distillée, les résultats obtenus ont indiqué que l'aniline présente des rendements d'élimination non négligeables comparée à d'autres composés simples tels que le phénol ou le résorcinol (**Achour et Guesbaya, 2005**) ; l'élimination optimale est apparue pour un pH très acide (pH = 2). A des pH semblables, le mécanisme prédominant serait essentiellement une neutralisation par compression de la double couche.

Cependant, l'ajout de sels minéraux n'affecte que peu la réaction et peut même détériorer les rendements pour les fortes doses de sels.

De la même manière qu'en eau distillée, des essais de floculation de l'aniline ont été réalisés dans plusieurs eaux souterraines. Les essais ont montré qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé. La floculation de l'aniline aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée, et notamment en présence d'une dureté considérable. La présence de la fonction amine dans la structure de l'aniline pourrait avoir un effet inhibiteur sur la floculation de ce composé en eaux minéralisées.

Dans le cas des SH, la coagulation-floculation est très efficace vis-à-vis du type de SH étudié, caractérisé par de fortes masses moléculaires et en partie sous forme colloïdale. Le pH influe d'une façon notable sur le rendement de la coagulation-floculation de ces SH. En eau distillée, le rendement optimal est obtenu dans des conditions de pH acide.

En eaux minéralisées, les rendements de coagulation-floculation des SH sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas de l'eau distillée. La proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale joue un rôle important lors de l'élimination des SH. La présence de Ca^{2+} serait bénéfique alors que la présence des anions SO_4^{2-} , HCO_3^- serait néfaste.

En eaux de surface, et comme dans le cas des eaux minéralisées, on a enregistré une faible élimination de l'aniline par rapport aux SH. La présence d'une charge organique initiale pourrait en particulier gêner l'élimination de l'aniline par le sulfate d'aluminium.

A la fin de ce chapitre, nous avons tenté d'étudier l'effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation (la bentonite et le charbon actif) sur l'élimination de l'aniline et des SH. L'utilisation de la bentonite surtout, la bentonite de Maghnia comme

adjuvant de floculation améliore nettement le rendement d'élimination de l'aniline, soit une amélioration de 33,19% a été observée, en revanche l'ajout de celle-ci avec le coagulant, baisse les rendements d'élimination.

Le charbon actif surtout en poudre présente une efficacité exceptionnelle comme adjuvant de floculation. On a remarqué une élimination totale de l'aniline pour les fortes doses de charbon. Cela est dû probablement à son pouvoir excellent confirmé d'adsorber la matière organique. Nos résultats montrent que le charbon actif est plus efficace que la bentonite dans le cas de l'élimination des deux composés organiques étudiés.

CHAPITRE III :

INCIDENCE DE LA FLOCCULATION SUR L'ÉLIMINATION DU CADMIUM ET DU FER.

III.1. Introduction.

L'objectif global de ce chapitre est d'expérimenter et d'observer l'influence de la coagulation-floculation par sulfate d'aluminium sur deux composés métalliques, à savoir le cadmium et le fer. Nous allons donc, dans un premier temps observer le rendement d'élimination du cadmium et du fer en fonction de différents paramètres réactionnels. En réalisant les essais de Jar-test, nous avons testé l'influence des différents paramètres réactionnels tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé métallique et le pH des solutions, ces essais sont réalisés en eau distillée et en eaux minéralisées. Nous tenterons aussi d'étudier l'effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur les concentrations des deux composés métalliques. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels produits.

III.2. Le cadmium.

III.2.1. Résultats et discussion des essais en solutions synthétiques d'eau distillée.

III.2.1.1. Effet de la dose de coagulant.

Au cours de cette étape de l'étude, les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de cadmium (20 mg/l) en eau distillée. Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différents béchers. Pour chaque échantillon traité, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel ainsi que le pH. Les figures 47 et 48 présentent les résultats obtenus. Au cours de cette étape, nous pouvons

constater que le rendement d'élimination du cadmium s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant jusqu'à l'atteinte d'une valeur maximale (74.5 %) avec une quantité optimale de coagulant est égale à 15 mg/l à partir de laquelle le rendement commence à diminuer surtout pour les fortes doses de coagulant. Nos résultats expérimentaux montrent que :

- ✚ La valeur du cadmium résiduel (5.1 mg/l), correspondant à la dose optimale du coagulant reste trop loin de la valeur limite admissible recommandée par les normes Algériennes d'eau potable (3 µg/l).
- ✚ Nous remarquons aussi que le traitement d'élimination du cadmium passe par deux étapes une évolution brusque et une autre moins marquée. L'étape de diminution brusque montre une réduction appréciable du cadmium (de 20 à 5.1 mg/l) pour une dose de coagulant variant de 0 à 15 mg/l. Nous observons aussi que les rendements d'élimination du cadmium semblent importants avec un optimum de 74.5%. L'ajout de doses croissantes de sulfate d'aluminium supérieure à la dose optimale, conduit à la diminution de ces rendements. Les pH des solutions traitées varient pratiquement en fonction de la dose du coagulant introduite.

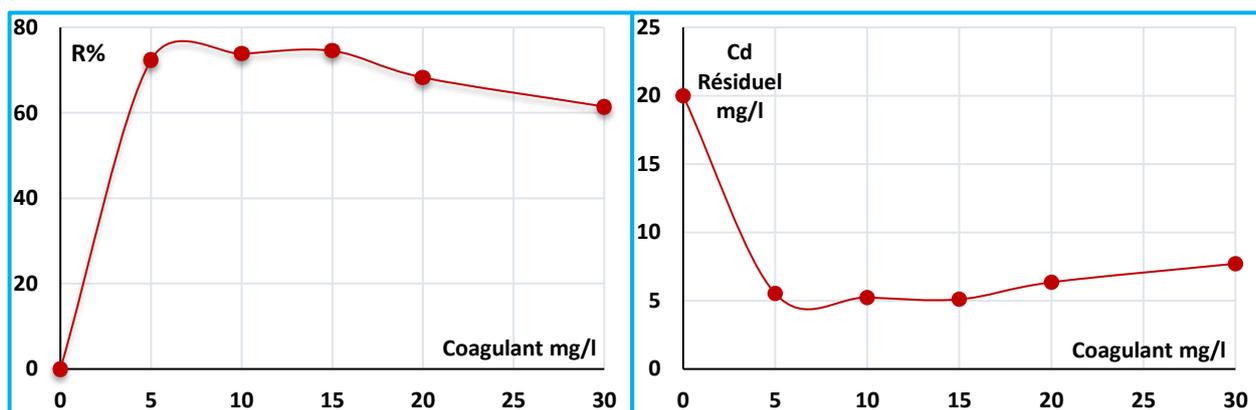


Figure 45 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

Figure 46 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose du coagulant en eau distillée, $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

III.2.1.2. Effet de la concentration initiale.

Afin de mieux élucider l'incidence de la concentration initiale du cadmium sur les rendements de coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, nous avons essayé de varier la teneur initiale en cadmium. Pour ce faire, nous avons considéré une eau distillée dopée par des teneurs en cadmium variant de 5 à 50 mg/l. Nous avons introduit des doses croissantes du coagulant allant de 5 à 30 mg/l. Puis nous avons suivi le rendement d'élimination du cadmium résiduel et le pH final pour tous les échantillons traités.

Tableau 38 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du cadmium à des concentrations différentes en eau distillée.

Concentration initiale du (Cd²⁺) = 5 (mg/l)						
Coagulant (mg/l)	0	5	10	15	20	30
pH final	6.87	6.62	6.49	6.27	6.08	5.68
Cd résiduel mg/l	5	1.677	1.457	1.677	1.828	2.213
Rendement %	0	66.45	70.86	66.45	63.44	55.73
Concentration initiale du (Cd²⁺) = 10 (mg/l)						
Coagulant (mg/l)	0	5	10	15	20	30
pH final	6.60	6.35	6.21	5.92	5.63	5.41
Cd résiduel mg/l	10	3.056	2.717	3.056	3.515	4.04
Rendement %	0	69.44	72.83	69.44	64.85	59.6
Concentration initiale du (Cd²⁺) = 20 (mg/l)						
Coagulant (mg/l)	0	5	10	15	20	30
pH final	6.9	6.80	6.70	6.45	6.21	5.75
Cd résiduel mg/l	20	5.524	5.236	5.1	6.346	7.71
Rendement %	0	72.38	73.82	74.5	68.27	61.45
Concentration initiale du (Cd²⁺) = 30 (mg/l)						
Coagulant (mg/l)	0	5	10	15	20	30
pH final	6.58	6.10	6.02	5.95	5.81	5.72
Cd résiduel mg/l	30	11.826	10.236	8.805	7.416	10.25
Rendement %	0	60.43	65.88	70.65	75.28	65.83
Concentration initiale du (Cd²⁺) = 50 (mg/l)						
Coagulant (mg/l)	0	5	10	15	20	30
pH final	6.25	6.19	6.14	5.98	5.57	5.52
Cd résiduel mg/l	50	18.12	16.36	12.935	10.81	16.28
Rendement %	0	63.76	67.28	74.13	78.38	67.44

D'après les résultats d'essais que nous avons regroupés dans le tableau 39 et les figures 49, et 50, nous pouvons apporter les remarques suivantes :

- ❖ Quelle que soit la teneur initiale en cadmium testée, les rendements d'élimination du cadmium augmentent d'une façon brusque jusqu'à une certaine valeur puis diminuent d'une façon moins marquée.

- ❖ La figure 51 montre que la dose optimale de sulfate d'aluminium varie peu en fonction de la teneur initiale en cadmium (de 10 à 20 mg/l).
- ❖ Quelle que soit la teneur initiale en cadmium testée, la valeur limite admissible (norme du cadmium = 3 µg/l) n'est jamais atteinte même pour les meilleurs rendements obtenus.

Pour une même concentration en cadmium, l'ajout progressif des doses du coagulant conduit à l'abaissement du pH, qui peut être expliquer par la libération d'ions H⁺ lors de l'hydrolyse du coagulant.

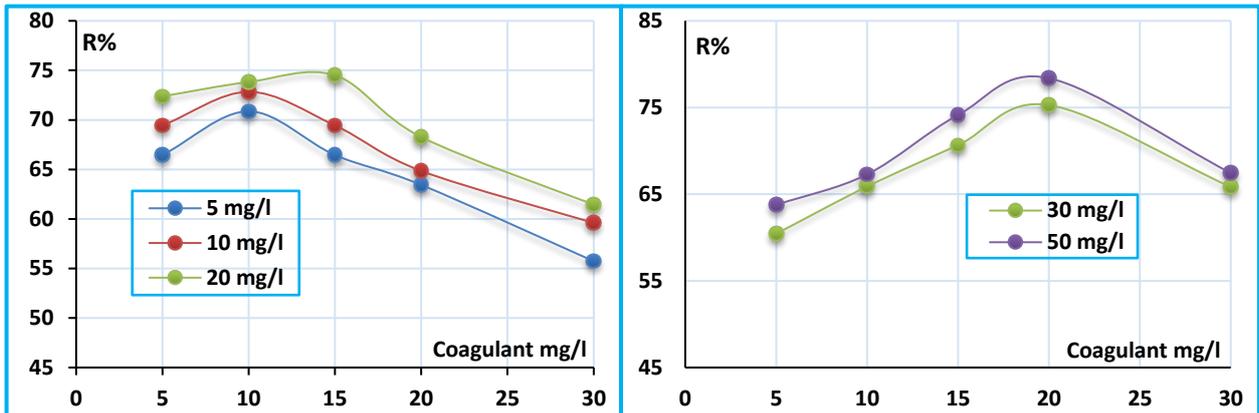


Figure 47 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose du coagulant en eau distillée.

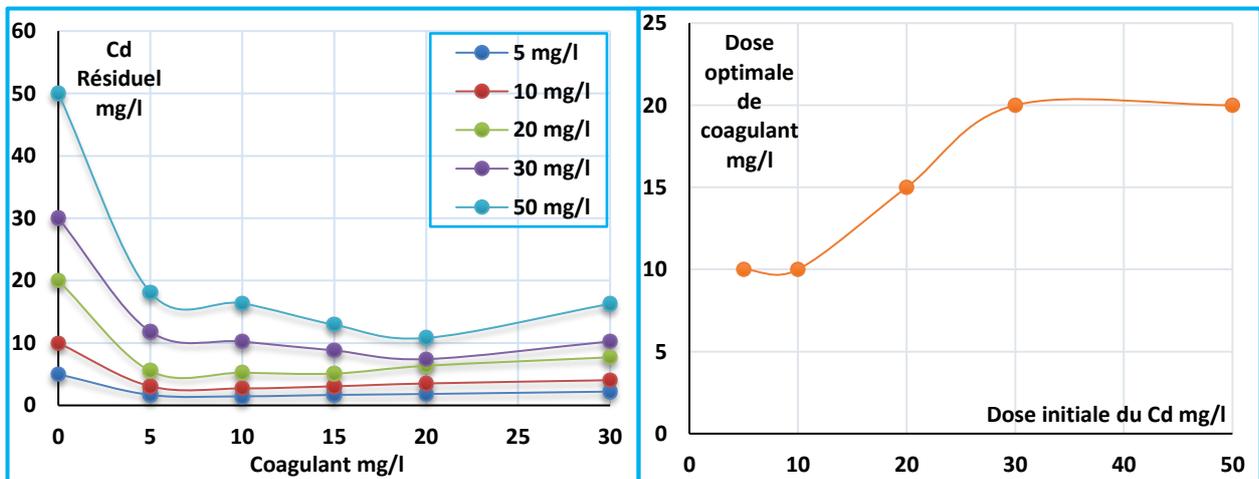


Figure 48 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium en eau distillée.

Figure 49 : Variation de la dose optimale de coagulant en fonction de la dose initiale du cadmium en eau distillée.

III.2.1.3. Effet du pH.

Les figures 52 et 53 et le tableau 40 montrent l'influence du pH sur l'élimination du cadmium, on a utilisé 20 mg/l comme concentration initiale de ce dernier. En faisant varier le pH d'un milieu acide d'une valeur de 4 à un pH d'un milieu basique d'une valeur de 10 en fixant le pH de la solution considérée à six valeurs (4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 9 et 10), il y aura une amélioration notable du rendement de 55.35% à 98.78%.

Tableau 39 : Influence du pH sur l'élimination du cadmium.

(Cadmium) = 20 (mg/l)						
pH	4	5	6	7	9	10
Coagulant mg/l	15	15	15	15	15	15
Cd résiduel mg/l	8.93	7.83	6.466	4.97	2.534	0.244
Rendement %	55.35	60.85	67.67	75.15	87.33	98.78

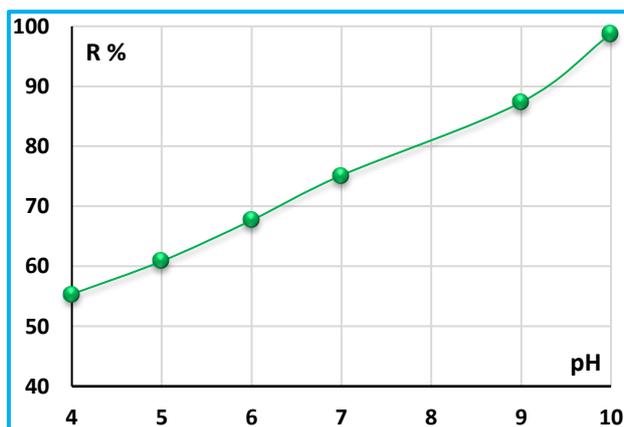


Figure 50 : Variation du rendement d'élimination en fonction du pH en eau distillée $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

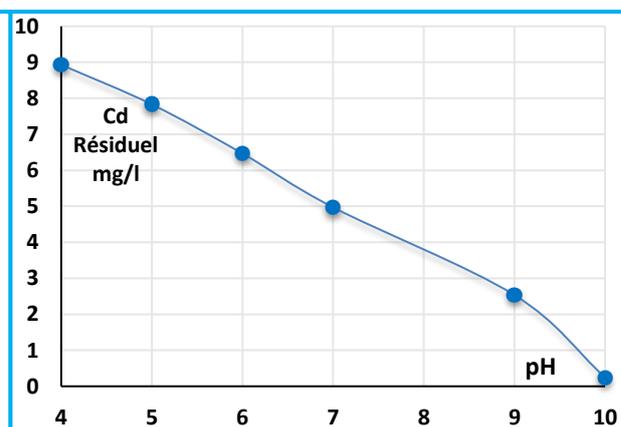


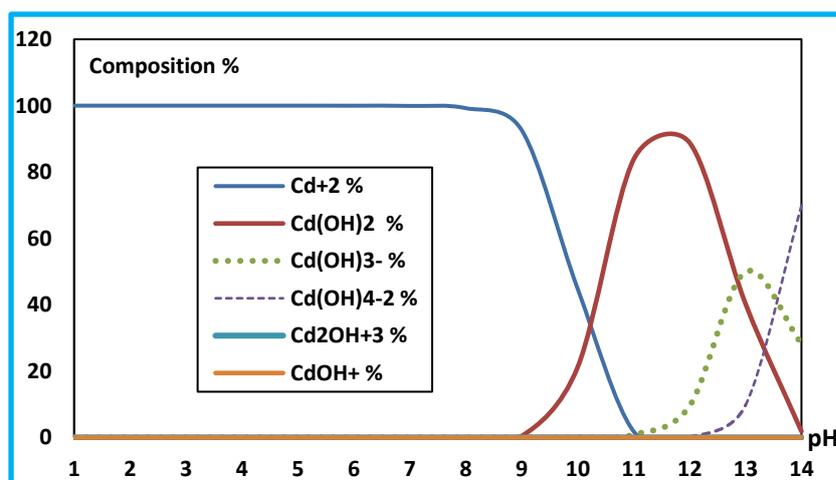
Figure 51 : Variation du cadmium résiduel en fonction du pH en eau distillée $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

III.2.2. Discussion des résultats d'essais en solutions synthétiques d'eau distillée.

Pour comprendre les mécanismes de coagulation-floculation du cadmium il faut déterminer les différentes formes présentes du cadmium et du coagulant dans le milieu. Pour cela on a tracé le diagramme de spéciation du cadmium en utilisant le logiciel "Visual MINTEQ 3.1". La figure 54 présente les différentes formes du cadmium en fonction du pH et nos conditions de travail. Pour le coagulant, le diagramme de solubilité de l'aluminium (Cf. figure 7, p 49) présente les différentes formes de ce dernier en fonction du pH.

Pour l'effet de la dose de coagulant et la concentration initiale du cadmium, le pH des essais varie entre 5.41 et 6.9. A cet intervalle la seule forme que prend le cadmium est la forme ionique Cd^{2+} . Le pH influe significativement sur les réactions d'hydrolyse de sel d'aluminium. A pH entre 5.41 et 6.9 en présence du coagulant, l'hydrolyse de sulfate d'aluminium aboutit à la formation de plusieurs composés ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$) à des concentrations différentes. La forme prédominante de l'aluminium dans ces conditions est la forme insoluble ($\text{Al}(\text{OH})_3$), qui se forme après la réaction des ions Al^{3+} avec les ions OH^- provenant de l'eau elle-même (Kemmer, 1984 ; Degrémont, 2016), avec un pourcentage de présence qui varie entre 90 à 100%.

Figure 52 : Diagramme de spéciation du cadmium pour une concentration $[\text{Cd}^{2+}] = 20$ mg/l à 25°C.



Les protons H^+ sont ainsi libérés. Ce qui explique la baisse sensible du pH. Le mécanisme probable dans ce cas est une adsorption des ions Cd^{2+} sur le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Lors de la variation du pH entre 4 et 10, La forme prédominante est toujours Cd^{2+} . Elle est d'ailleurs la seule forme dans les pH acides. A partir d'un pH = 7 commence l'apparition de l'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$. C'est un solide ionique blanc cristallin, gélatineux, et hygroscopique. Il peut se présenter sous forme d'une poudre incolore. L'hydroxyde de cadmium est soluble dans les acides, et l'ammoniaque. Il est très peu soluble dans l'eau (Elmanira, 2022). Cette forme insoluble favorise l'élimination du cadmium par précipitation, ce qui explique l'amélioration des rendements d'élimination avec l'augmentation du pH surtout pour les pH très basiques.

III.2.3. Effet de sels minéraux spécifiques sur les rendements de floculation du cadmium.

Cette phase d'étude a pour but de tester l'effet de divers sels calciques et magnésiens, pris individuellement, sur l'élimination de différentes concentrations du cadmium. Pour une eau distillée contenant 20 mg/l de cadmium et 15 mg/l du sulfate d'aluminium, nous avons ajouté des doses croissantes d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} variant de 20 à 500 mg/l. Selon les résultats présentés dans le tableau 41 et les figures 55 et 56, il semble que le rendement d'élimination du cadmium a subi une légère amélioration en présence du Magnésium ceci est accompagné par une diminution de la

teneur résiduelle en ions cadmium. Les rendements d'élimination du cadmium ont augmenté de 74.5 % jusqu'à 81.52 % en présence du Magnésium. Par contre, en présence du calcium une baisse du rendement a été produite et prouvée par une augmentation de la teneur résiduelle en ions cadmium ; le pH semble subir une légère réduction avec l'accroissement des doses des sels minéraux introduits.

Tableau 40 : Effet de sels minéraux spécifiques sur la coagulation-floculation du cadmium.

Ca ²⁺									
Coagulant (mg/l)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Dose de Ca ²⁺ (mg/l)	0	20	50	100	150	200	300	400	500
Cd résiduel (mg/l)	5.098	6.113	7.641	9.549	9.549	9.549	10.67	11.935	11.935
pH _r	6.78	6.21	5.59	5.41	5.32	5.26	5.3	5.30	5.30
Rendement %	74.5	69.43	61.179	52.25	52.25	52.25	46.66	40.32	40.32
Mg ²⁺									
Coagulant (mg/l)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Dose de Mg ²⁺ (mg/l)	0	20	50	100	150	200	300	400	500
Cd résiduel (mg/l)	5.098	5.565	5.565	6.165	6.165	6.165	5.565	4.534	3.694
pH _r	6.78	6.08	5.85	5.63	5.53	5.4	5.26	5.3	5.51
Rendement %	74.5	72.17	72.17	69.17	69.17	69.17	72.17	77.32	81.52

Concernant l'effet du sel de Chlorure de magnésium, la même constatation a été faite par **Pang et al., (2009)**, ils ont remarqué que le chlorure de magnésium a prouvé son efficacité comme coagulant pour l'élimination du Pb²⁺.

D'autre part, Le rayon hydraté des ions Ca²⁺ (4,12 Å) est plus faible que celui des ions Cd²⁺ (4.16 Å) (**Nightingale, 1959**), cet effet peut expliquer le fait que la présence des ions calcium inhibe légèrement l'élimination des ions Cd²⁺. Sachant que le rayon hydraté est défini comme le rayon des ions et des molécules d'eau étroitement liées. Cela signifie que le rayon hydraté est le rayon des ions lorsqu'ils sont entourés de molécules d'eau.

Selon **Kuo et al., (2006)**, L'ajout de CaCl₂ à une solution acide diluée a nettement amélioré l'extractibilité du Cd²⁺ dans le sol. Le déplacement des métaux lourds adsorbés par réaction d'échange pourrait être favorisé par l'inclusion de cations tels que CaCl₂ et d'anions tels que Cl⁻ dans la solution acide si le métal lourd est capable de former des complexes stables de Cl⁻. Le chlorure est connu pour former des complexes stables avec Cd²⁺ et cette formation est attribuée à une solubilité accrue du Cd²⁺ dans la solution (**Kuo et al., 2006 ; Weggler et al., 2004**).

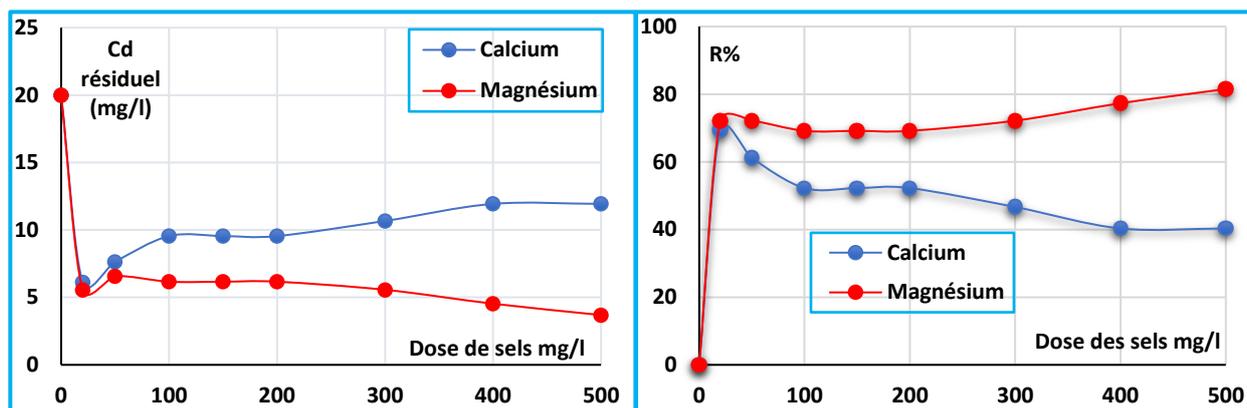


Figure 53 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose des sels en eau distillée, $[Al_2(SO_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Figure 54 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose des sels en eau distillée, $[Al_2(SO_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III.2.4. Elimination du cadmium en eaux souterraines.

Le but de cette étape est d'évaluer les pourcentages d'élimination du cadmium par coagulation-floculation d'eaux minéralisées et aussi déterminer la dose optimale de coagulant correspondant à chaque eau. Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de cadmium (20 mg/l). Nous avons utilisé comme milieu de dilution, une eau minéralisée embouteillée Ifri, trois eaux de forages (eau de Sidi Khelil, eau Fontaine des gazelles, eau d'El Alia 2).

Avant d'aborder les essais d'élimination du cadmium, il a été nécessaire de déterminer les principaux paramètres de qualité des eaux à traiter. Le tableau 35 (Cf. tableau 35, p 102) présente les résultats d'analyse obtenus. D'après ces résultats, nous pouvons constater que les teneurs en cadmium des différentes eaux sont conformes aux normes algériennes à l'exception des eaux de du barrage Foug El-Gherza et du barrage Fontaine de gazelles. Concernant les autres paramètres, nous remarquons que la conductivité passe d'une valeur moyenne (eau d'Ifri) à une valeur qui dépasse largement la norme (eau d'El Alia 2). Les fortes teneurs en calcium et magnésium reflètent une dureté importante supérieure dans tous les cas à 50 °F (à l'exception l'eau d'Ifri). Le TAC est très inférieur à la dureté totale (TH) ce qui traduit la présence d'une dureté permanente liée aux chlorures et aux sulfates.

Les essais de coagulation-floculation réalisés sur les différents types d'eaux minéralisées testées nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés sur les figures 57 et 58 et le tableau 42.

Tableau 41 : Influence de la dose de coagulant en eaux minérales.

Eau Ifri. Concentration initiale du Cd²⁺ = 20 (mg/l)							
Coagulant (mg/l)	5	8	10	20	40	60	80
Cd résiduel (mg/l)	7.494	6.749	6.078	6.749	6.078	6.749	6.749
pH final	6.87	6.89	6.91	6.95	6.92	6.86	6.85
Rendement %	62.52	66.25	69.6	66.25	69.6	69.6	69.6
Eau Fontaine des Gazelles. Concentration initiale du Cd²⁺ = 20 (mg/l)							
Coagulant (mg/l)	5	8	10	20	40	60	80
Cd résiduel (mg/l)	0.7393	-	1.422	1.819	2.738	3.501	4.123
pH final	7.67	-	7.66	7.60	7.45	7.34	7.27
Rendement %	96.3	-	92.88	90.9	86.3	82.49	79.38
Eau Sidi Khelil. Concentration initiale du Cd²⁺ = 20 (mg/l)							
Coagulant (mg/l)	5	8	10	20	40	60	80
Cd résiduel (mg/l)	4.413	4.778	5.172	5.172	5.172	5.172	5.599
pH final	7.42	7.5	7.56	7.64	7.62	7.53	7.47
Rendement %	77.93	76.11	74.13	74.13	74.13	74.13	72
Eau El Alia 2. Concentration initiale du Cd²⁺ = 20 (mg/l)							
Coagulant (mg/l)	5	8	10	20	40	60	80
Cd résiduel (mg/l)	3.997	3.6	3.242	3.242	3.242	3.242	3.242
pH final	6.96	7.05	7.22	7.25	7.2	7.13	7.03
Rendement %	80	81.99	83.78	83.78	83.78	83.78	83.78

D'après ces résultats, nous constatons que les faibles teneurs résiduelles en cadmium sont obtenues pour des doses de sulfate d'aluminium variant de 5 à 10 mg/l ; ces teneurs résiduelles sont inférieures à celles obtenues en solutions synthétiques d'eau distillée. Cela peut s'expliquer par la stabilité du pH entre 6.5 et 7.5 du fait que ces eaux constituent des milieux tamponnés. Dans cet intervalle de pH, suite à la réaction d'hydrolyse de sulfate d'aluminium, la forme prédominante est l'hydroxyde d'aluminium qui peut adsorber le cadmium. Il apparaît que la minéralisation totale contribue plus ou moins dans la réduction des teneurs en cadmium car les rendements d'élimination semblent assez importants et dépassent pour toutes les eaux traitées 69%. Nous remarquons également que les rendements d'élimination s'améliorent d'une manière globale avec l'augmentation de la minéralisation totale comme le montre le tableau 43.

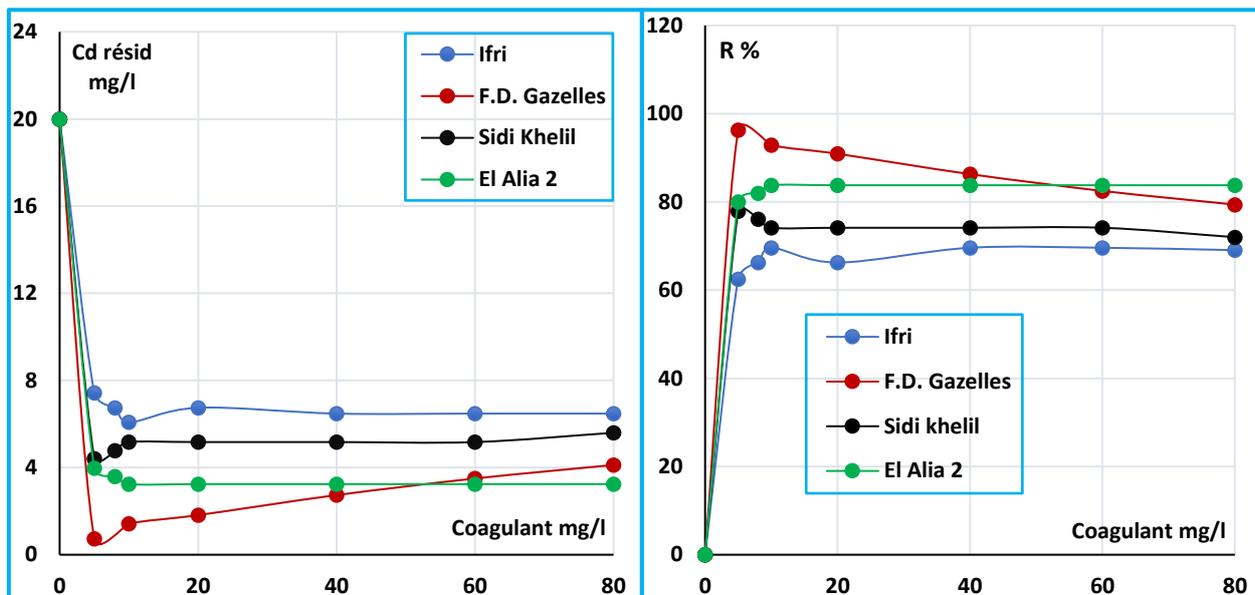


Figure 55 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

Figure 56 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, $[Cd_0^{2+}] = 20$ mg/l.

Cet accroissement du rendement d'élimination en fonction de la minéralisation totale peut s'expliquer par la précipitation de certains composés qui contribuent à la rétention du cadmium ou l'aident à précipiter (phénomènes de coprécipitation) (Ouanoughi et al., 2004). La coagulation-floculation au sulfate d'aluminium demeure un procédé assez peu efficace vis-à-vis l'abattement du cadmium du fait que la teneur admissible n'est jamais atteinte.

Tableau 42 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la conductivité des eaux souterraines.

Eau souterraine	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Rendement d'élimination du cadmium (%), Coagulant = 80 mg/l
Eau Ifri	550	69.50
Eau fontaine des gazelles	725	79.38
Eau Sidi Khelil	1330	72.00
Eau d'El Alia 2	4910	83.78

III.2.5. Elimination du cadmium en eaux de surface.

Après avoir observé l'effet de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sur l'élimination du cadmium en solutions synthétiques, en eau distillée et en eaux minéralisées, il nous a paru impératif de réaliser une application sur des eaux de surface algériennes qui sont des eaux de barrages (barrage Fontaine des gazelles, barrage Foug El-Gherza) ; caractérisées par une minéralisation et une dureté plus ou moins élevées.

Le tableau 44 et les figures 59 et 60 présentent les résultats obtenus durant les essais. Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que les rendements obtenus pour les eaux de surface sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas des eaux souterraines en particulier pour les eaux de Foug el-Gherza car les rendements dépassent 83%. Ceci peut être expliquée par la complexation du cadmium avec les matières organiques ou la rétention du cadmium par les matières en suspension. Vu les caractéristiques physico-chimiques des eaux de surfaces utilisées (Cf. tableau 35, p 102), il apparaît qu'elles sont moyennement turbides et contiennent des matières organiques. Selon nos résultats présentés dans le chapitre précédent (Cf. Figure 33, p 121), la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de l'eau brute du barrage Foug El-Gherza a montré que la dose optimale de coagulant nécessaire pour l'élimination de la turbidité est égale à 30 mg/l. Ce qui pourrait expliquer que l'abattement du cadmium nécessite des doses de coagulant supérieures à 30 mg/l. Dans le cas de l'eau fontaines des gazelles, les rendements apparaissent moins importants et diminuent avec l'augmentation de la dose de coagulant.

Tableau 43 : Influence de la dose de coagulant sur les rendements d'élimination du cadmium en eau de surface.

Eau de Barrage Fontaine de Gazelles. Concentration initiale du $\text{Cd}^{2+} = 20$ (mg/l)									
Coagulant (mg/l)	0	10	20	40	60	80	100		
Cd résiduel (mg/l)	20	5.044	5.508	5.508	5.508	6.015	6.569		
pH final	7.35	7.3	7.14	7	6.86	6.72	6.63		
Rendement %	0	74.78	72.46	72.46	72.46	69.925	67.15		
Eau de Barrage Foug El-Gherza. Concentration initiale du $\text{Cd}^{2+} = 20$ (mg/l)									
Coagulant (mg/l)	0	5	8	10	20	40	60	80	100
Cd résiduel (mg/l)	20	4.378	3.98	3.98	3.98	3.619	3.29	3.29	3.29
pH final	7.38	7.36	7.37	7.35	7.2	7.01	6.85	6.69	6.51
Rendement %	0	78.11	80.1	80.1	80.1	81.905	83.55	83.55	83.54

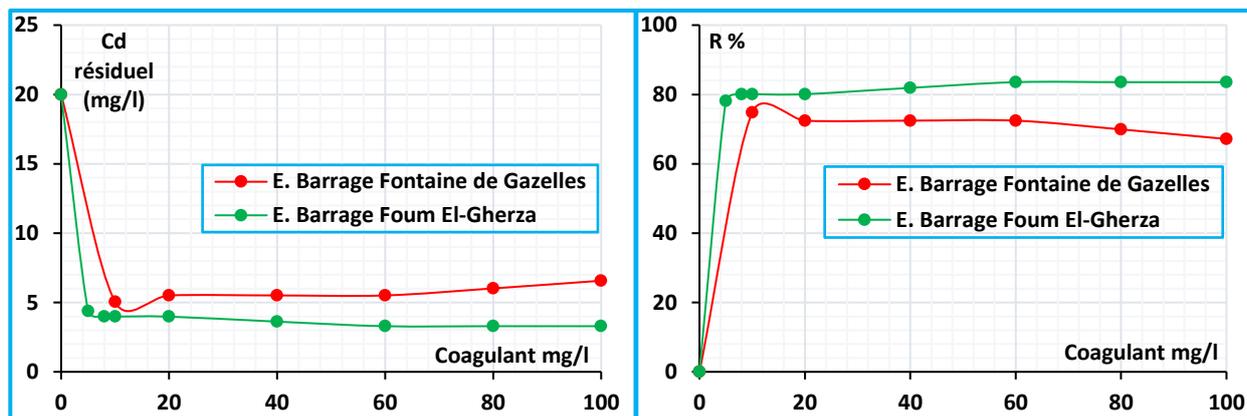


Figure 57 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Figure 58 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III.2.6. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination du cadmium.

Au cours de cette étape, nous avons essayé de voir l'effet de l'emploi de la chaux, et la bentonite comme adjuvants de floculation. Nous avons appliqué ce traitement sur une eau distillée dont la teneur en cadmium a été fixée à 20 mg/l et une dose de coagulant = 15 mg/l. Les adjuvants employés sont introduits durant l'étape d'agitation rapide avant et après l'ajout du coagulant ainsi que pendant l'étape d'agitation lente.

III.2.6.1. Effet de la chaux sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Dans une eau distillée enrichie par une teneur en cadmium égale 20 mg/l et contenant la dose optimale de sulfate d'aluminium (15 mg/l), nous avons introduit tout d'abord des doses croissantes de chaux variant entre 1 et 20 mg/l pendant l'agitation rapide. Puis, nous avons pris la dose optimale de chaux et nous l'avons introduit pendant l'agitation rapide avant coagulant ainsi que pendant l'agitation lente afin de tester l'influence de moments d'introduction de l'adjuvant utilisé. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 45 et 46 et les figures 61 et 62. Au vu de ces résultats, nous constatons que pour une teneur en cadmium de 20 mg/l ; les rendements d'élimination sont importants et dépassent largement ceux obtenus en présence du coagulant seul. La dose optimale qui donne le meilleur rendement d'élimination est égale à 20 mg/l. La variation des moments d'introduction de la chaux influe peu sur les rendements d'élimination (tableau 46). Il apparaît que l'ajout de la chaux lors de l'étape d'agitation rapide avant coagulant est un peu plus efficace et donne des rendements de l'ordre de 99%. La chaux semble être un adjuvant puissant de la floculation au sulfate d'aluminium. L'ajout progressif de la chaux augmente le pH du milieu,

ce qui engendre par la suite l'accroissement de la précipitation des hydroxydes et des carbonates du cadmium, en plus de l'adsorption du cadmium sur les hydroxydes d'aluminium formés lors de l'hydrolyse de sel d'aluminium ainsi que la fixation des ions Cd^{2+} sur les carbonates de calcium précipités. L'essai représente une combinaison entre la précipitation à la chaux et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Tableau 44 : Effet de l'ajout de la chaux après coagulant lors de l'agitation rapide sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Cd ₀ = 20 mg/l						
Coagulant (mg/l)	15	15	15	15	15	15
Dose de Chaux (mg/l)	0	1	5	10	15	20
Cd résiduel (mg/l)	5.1	4.755	4.407	4.084	3.014	1.771
pH _r	6.55	6.59	6.65	7.38	8.07	8.55
Rendement %	74.5	76.22	77.96	79.57	84.92	91.14

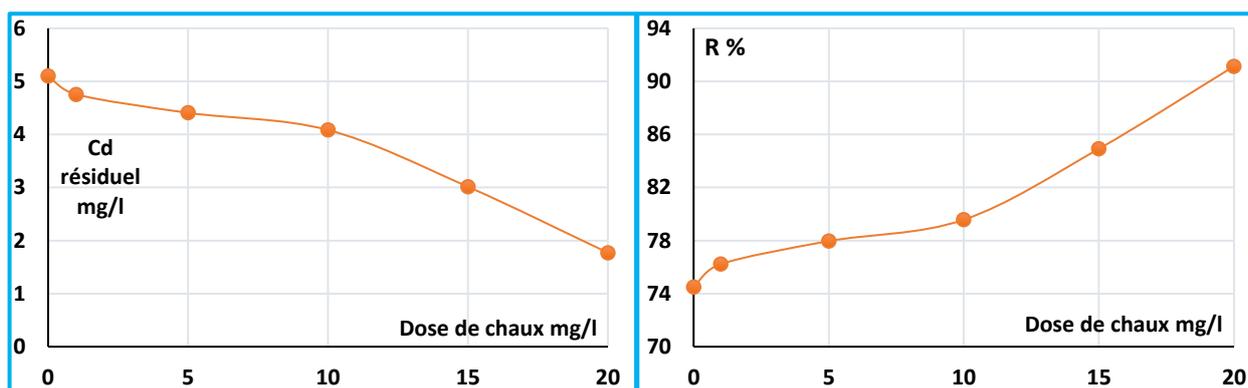


Figure 59 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$.

Figure 60 : Variation du rendement d'élimination en fonction de la dose de chaux en eau distillée, pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$.

Tableau 45 : Effet des moments d'introduction de la chaux sur l'élimination du cadmium par le sulfate d'aluminium.

Cd ₀ = 20 mg/l, Al ₂ (SO ₄) ₃ = 15 mg/l, la chaux = 20 mg/l.			
Moment d'introduction de la chaux	Agitation rapide après coagulant	Agitation rapide avant coagulant	Agitation lente
Cd résiduel (mg/l)	1.771	0.054	0.1018
Rendement (%)	91.14	99.71	99.49

III.2.6.2. Effet de la bentonite sur l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

La bentonite utilisée comme adjuvant est la bentonite de Mostaganem. Elle a été introduite sous forme de poudre à des doses préalablement pesées variant de 10 jusqu'à 200 mg/l à une eau distillée contenant 20 mg/l de cadmium et 15 mg/l de sulfate d'aluminium. La dose de bentonite donnant le meilleur abattement est testée ensuite durant l'étape d'agitation rapide avant l'ajout de coagulant ainsi que pendant l'agitation lente. Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans le tableau 47, ainsi que sur les figures 63 et 64.

Tableau 46 : Effet de la bentonite sur l'élimination du cadmium par coagulation au sulfate d'aluminium sur des solutions synthétiques d'eau distillée $[Cd^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Coagulant (mg/l)	15	15	15	15	15	15	15
Dose de la Bentonite (mg/l)	0	20	40	80	120	160	200
Cd résiduel (mg/l)	5.1	3.988	3.49	3.49	2.72	2.2	1.83
pH_f	6.09	6.06	5.74	5.57	5.75	5.84	5.9
Rendement %	74.5	80.06	82.55	82.55	86.4	89	90.85

D'après ces résultats, nous pouvons constater que l'introduction de la bentonite brute de Mostaganem semble améliorer l'élimination du cadmium. Les rendements d'élimination s'améliorent avec l'augmentation de la dose de bentonite. Nous observons aussi que le moment d'introduction de l'adjuvant influe sur les rendements d'élimination du cadmium (tableau 48). Il apparaît que l'ajout de la bentonite pendant l'étape d'agitation rapide avant coagulant donne de bons résultats par rapport à ceux obtenus durant l'étape d'agitation lente ou durant l'étape d'agitation rapide après coagulant. L'amélioration du rendement d'élimination du cadmium apportée par l'utilisation de la bentonite en tant qu'adjuvant est très appréciable car elle augmente les rendements de 74.5% à 90.85% pour une teneur en cadmium égale à 20 mg/l.

Cette amélioration est expliquée par la rétention du cadmium sur la bentonite. Cette rétention semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs, le cadmium peut se comporter comme un cation échangeable. Les possibilités d'échange se produisent entre les ions Ca^{2+} et Cd^{2+} d'une part et entre les ions Mg^{2+} et Cd^{2+} d'autre part (Cousin, 1980). Le cadmium peut aussi, se complexer à des groupements fonctionnels à la surface d'argiles et subir une précipitation sous formes d'hydroxydes par élévation du pH (Achour et Youcef, 2002).

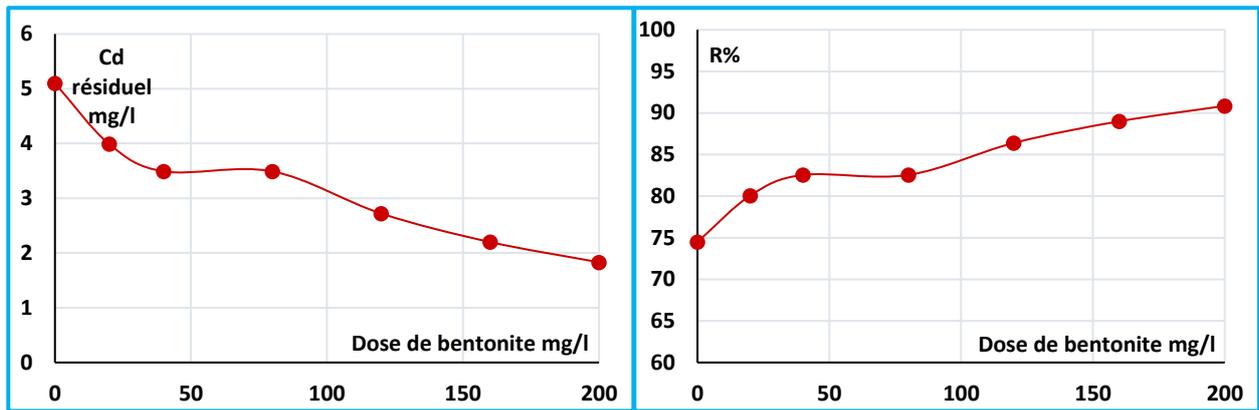


Figure 61 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de bentonite en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant. $[Al_2(SO_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Figure 62 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de bentonite en eau distillée pendant l'étape d'agitation rapide après coagulant. $[Al_2(SO_4)_3] = 15 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Tableau 47 : Effet des moments d'introduction de la bentonite sur l'élimination du cadmium par le sulfate d'aluminium.

$Cd_0 = 20 \text{ mg/l}$, $Al_2(SO_4)_3 = 15 \text{ mg/l}$, la bentonite = 200 mg/l.			
Moment d'introduction de la bentonite	Agitation rapide après coagulant	Agitation rapide avant coagulant	Agitation lente
Cd résiduel (mg/l)	1.83	0.97	2.27
Rendement (%)	90.85	95.15	88.65

III.3. Le Fer.

Après avoir étudié l'élimination du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, nous allons voir au cours de cette phase de travail, l'influence de différents paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination du fer par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Un intérêt tout particulier sera donné à l'influence de la minéralisation sur les rendements d'élimination.

III.3.1. Effet de la dose de coagulant.

De même que pour le cadmium, le but de cette étape est de voir l'influence de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sur les rendements d'élimination du fer. Le tableau 49 et les figures 65, 66 représentent l'influence de la variation de la dose du coagulant sur l'élimination du fer en eau distillée.

Il est à noter que le rendement augmente et atteint une valeur maximale de 44% pour une quantité de coagulant égale à 5 mg/l et un pH = 6,16. Après la dose optimale de coagulant, les rendements diminuent jusqu'à 27,5% et le pH chute à 4,19, pour une quantité de coagulant de 50 mg/l.

Tableau 48 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer en eau distillée.

Concentration initiale du $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.							
Coagulant (mg/l)	0	1	5	10	20	30	50
pH final	6,8	6,39	6,16	5,02	4,5	4,33	4,19
Fer Résiduel mg/l	1,30	1,21	1,12	1,37	1,38	1,42	1,45
Rendement %	35	39,5	44	31,5	31	29	27,5

Figure 63 : Variation du fer résiduel en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.

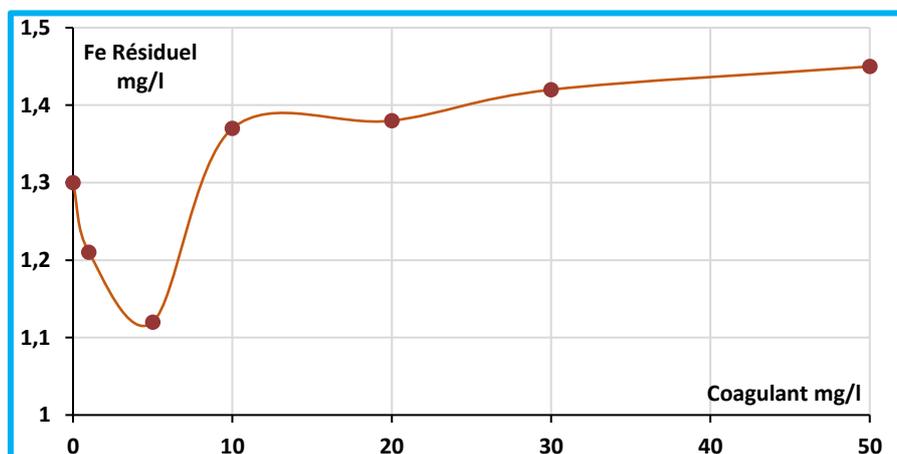
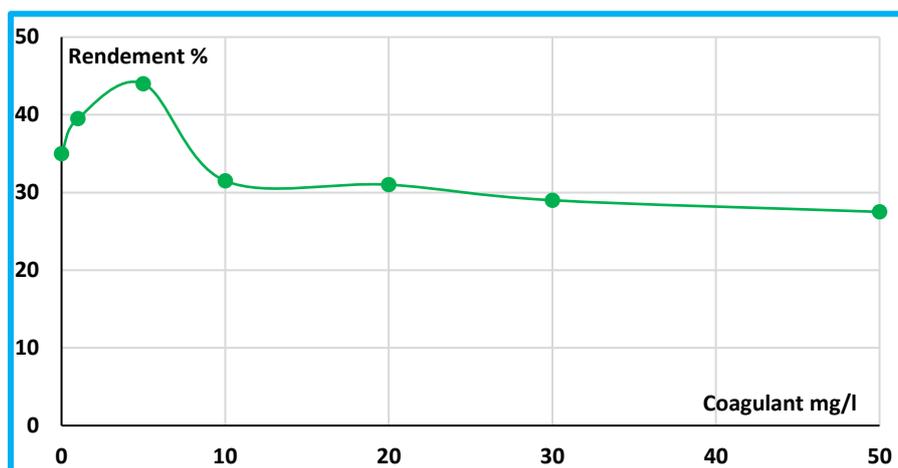


Figure 64 : Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose du coagulant en eau distillée. $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.



III.3.2. Effet de la concentration initiale.

Au cours de cette étape, nous avons tenté d'examiner la coagulation-floculation de quantités variables de fer (0.5 à 3 mg/l) par des doses croissantes de sulfate d'aluminium pour chaque concentration de fer. Ceci, dans le but de mettre en évidence l'effet du taux de coagulant sur le pourcentage d'élimination ainsi que la relation entre la concentration initiale du fer et la dose optimale de coagulation. La figure 67 et le tableau 50 présentent les résultats obtenus. Nous pouvons constater que le rendement d'élimination du fer s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant jusqu'à une valeur optimale de coagulant, à partir de laquelle les rendements d'éliminations chutent. Par ailleurs, nous pouvons constater que les rendements d'élimination sont variables d'une part en fonction de la teneur initiale du fer et d'autre part en fonction de la dose de coagulant introduit.

Nos résultats montrent des rendements d'éliminations moyens surtout pour les faibles doses de fer ; des rendements qui augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du fer pour arriver à un rendement acceptable de 70.23%.

Figure 65 : Influence de la dose du coagulant sur l'élimination du fer à des concentrations variables en eau distillée.

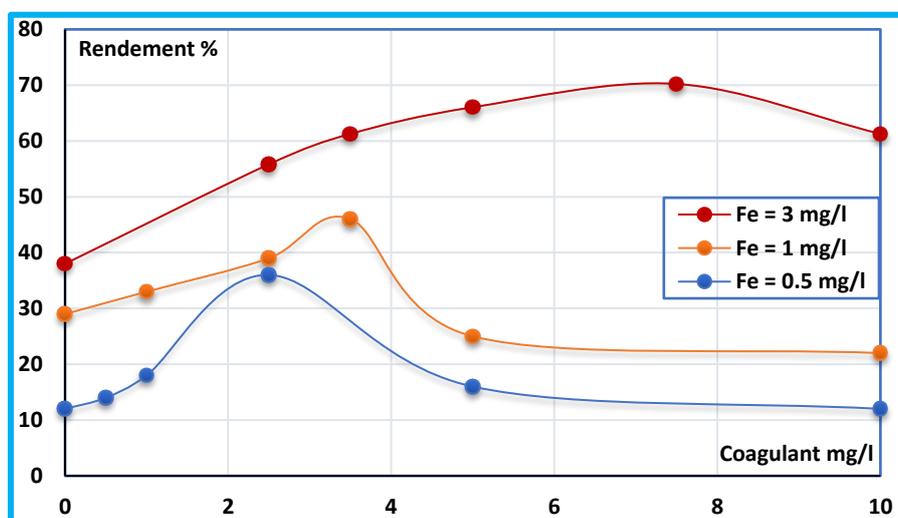
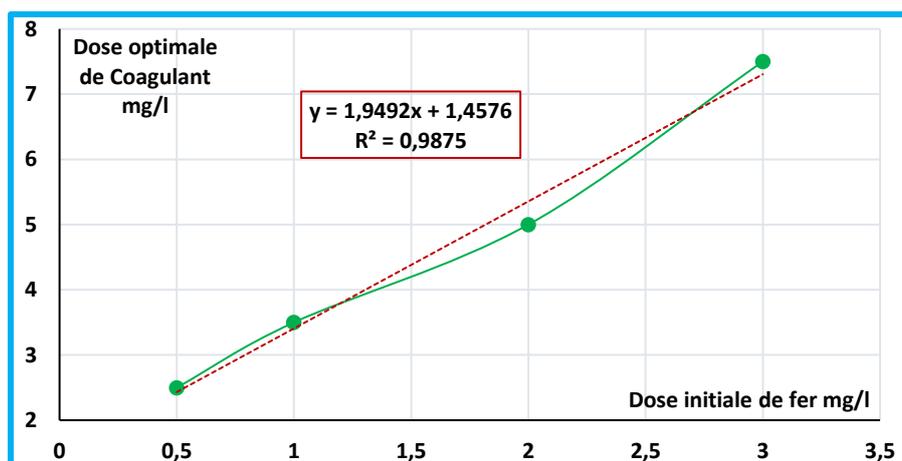


Tableau 49 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer à des concentrations différentes en eau distillée.

Concentration initiale du $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ (mg/l)}$						
Coagulant mg/l	0	0,5	1	2,5	5	10
pH final	7,08	7,06	6,95	6,60	6,4	5,8
Fer Résiduel mg/l	0,44	0,43	0,41	0,32	0,42	0,44
Rendement %	12	14	18	36	16	12
Concentration initiale du $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ (mg/l)}$						
Coagulant mg/l	0	1	2,5	3,5	5	10
pH final	7	6,8	6,69	6,64	6,33	5,29
Fer Résiduel mg/l	0,71	0,67	0,61	0,54	0,75	0,78
Rendement %	29	33	39	46	25	22
Concentration initiale du $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \text{ (mg/l)}$						
Coagulant mg/l	0	2,5	3,5	5	7,5	10
pH final	6,58	6,10	6,02	5,95	5,81	5,72
Fer Résiduel mg/l	1,86	1,325	1,161	1,018	0,893	1,161
Rendement %	38	55,83	61,28	66,05	70,23	61,28

Nous pouvons aussi signalés la présence d'une faible élimination du fer dans les béchers témoins (Dose de coagulant = 0 mg/l), avec des rendements qui varient entre (12 à 38%) ; ce qui nous laissent supposer la présence de conditions de précipitation chimiques au cours de nous essais dans les trois béchers témoins.

Figure 66 : Variation de la dose optimale de coagulant en fonction de la dose initiale de fer en eau distillée.



La figure 68 montre que la dose optimale de sulfate d'aluminium semble augmenter et varie d'une manière presque linéaire en fonction de la teneur initiale de fer. Une stœchiométrie ne peut être aisément mise en évidence d'une façon claire du fait de la possibilité de l'occurrence de différents mécanismes chimiques au cours de la réaction sulfate d'aluminium/fer.

III.3.3. Effet du pH.

Compte tenu des résultats précédents, nous avons adopté une dose optimale de sulfate d'aluminium, afin d'observer l'influence du pH sur l'abattement du fer et ce, dans un intervalle de pH entre 3 et 9,5.

Les figures 69, 70 et le tableau 51 représentent l'influence du pH sur l'élimination du fer, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium ; on observe que l'augmentation du pH de 3 à 7,5 engendre une augmentation du rendement de 25,68% jusqu'à une valeur maximale de 95,33%, ensuite, une chute du rendement pour les pH basiques. A pH= 7,5 la valeur du fer résiduel est inférieure à la norme de potabilité (0.3 mg/l) selon les normes Algériennes.

Tableau 50 : Influence du pH sur l'élimination du fer.

[Fer] = 2 (mg/l)					
pH	3	4,76	6	7,5	9,5
Coagulant mg/l	5	5	5	5	5
Fer Résiduel mg/l	1,486	1,214	1,19	0,093	0,988
Rendement %	25,7	39,3	40,47	95,35	50,6

Figure 67 : Influence du pH sur l'élimination du fer par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée.

[Fe²⁺] = 2 mg/l,

[Al₂(SO₄)₃] = 5 mg/l.

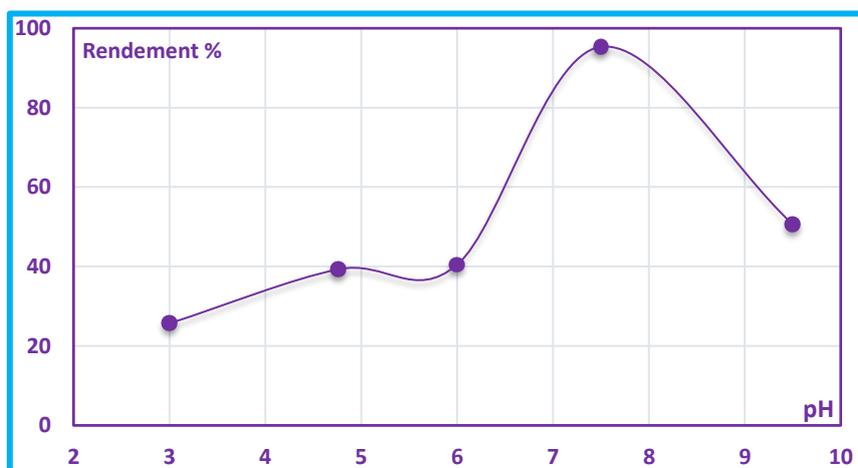
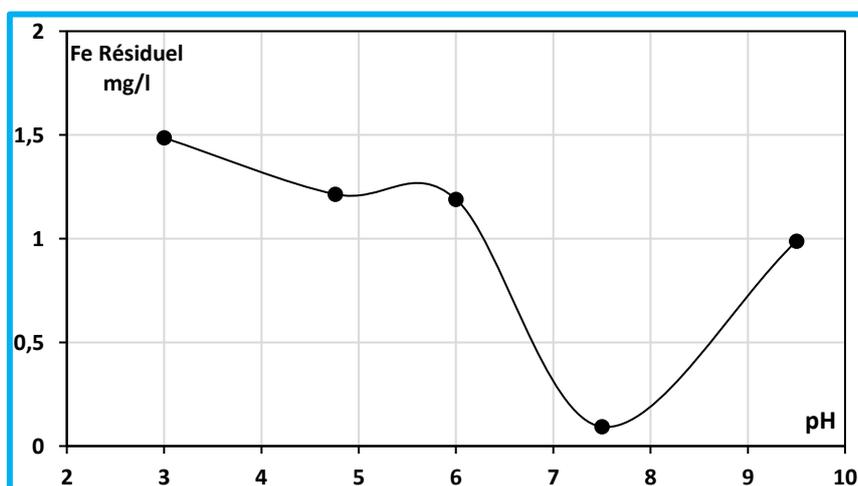


Figure 68 : Variation du fer résiduel en fonction du pH en eau distillée.

[Fe²⁺] = 2 mg/l,

[Al₂(SO₄)₃] = 5 mg/l.

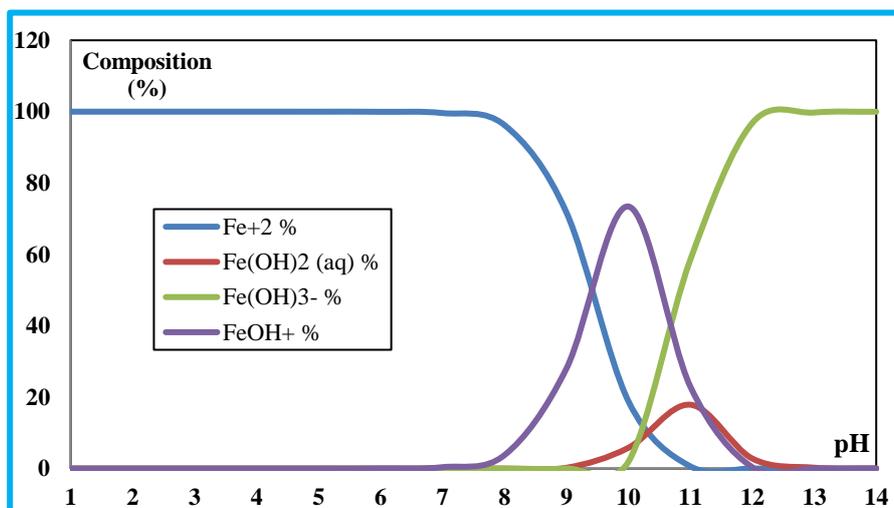


III.3.4. Discussion des résultats d'essais en solutions synthétiques d'eau distillée.

Les résultats obtenus au cours de cette étape montrent clairement que la coagulation-floculation a une influence sur les concentrations du fer présent dans une eau distillée, la présence des doses optimales le confirme. Les rendements d'élimination s'améliorent avec l'augmentation de la concentration initiale du fer.

En utilisant le logiciel "Visual MINTEQ 3.1", on n'a pu tracer le diagramme de spéciation du fer (figure 71) pour une concentration $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$. Pour l'effet de la dose de coagulant et la concentration initiale du cadmium, le pH des essais varie entre 5,29 et 7,08. A cet intervalle la seule forme que prend le fer est la forme ionique Fe^{2+} (figure 71). Dans le même intervalle la forme majoritaire du coagulant est la forme insoluble du sulfate d'aluminium $Al(OH)_3$. Dans ces conditions, on peut suggérer que le mécanisme de coagulation sera une adsorption des ions Fe^{2+} sur le précipité $Al(OH)_3$. La présence d'une faible élimination du fer dans les béchers témoins (Dose de coagulant = 0 mg/l), nous laissent supposer la présence aussi des conditions de précipitation chimiques au cours de nos essais dans les trois béchers témoins. A partir du pH = 6, débute la réaction suivante : $Fe^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$, ce qui explique la présence d'une précipitation dans les béchers témoins.

Figure 69 : Diagramme de spéciation du fer pour une concentration $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$ à 25°C .



Les valeurs du fer résiduel (0,32, 0,54, 0,893, 1,12 mg/l), correspondant aux doses optimales de coagulant restent loin de la valeur limite admissible recommandée par les normes Algériennes d'eau potable (0,3 mg/l).

Le pH semble être un paramètre principal dans l'explication et l'interprétation des résultats obtenus au cours de ce travail. Le changement de ce dernier paramètre améliore le rendement de 25,68% pour un pH = 3 jusqu'à l'élimination presque totale (95,35%) pour un pH = 7,5. A pH = 7,5, le fer résiduel est conforme aux normes de potabilité (0,093 mg/l < 3 mg/l). L'amélioration progressive des rendements d'élimination dans la gamme de pH entre 6 et 7,5 peut être justifiée par :

- ❖ La précipitation du $Fe(OH)_2$ déjà signalé, selon la réaction chimique suivante :

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$ Cette réaction débute à pH 6 et elle est complète à pH 7,8.

- ❖ A cette gamme de pH (6 et 7,5), l'aluminium prend la forme insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui favorise l'adsorption des ions Fe^{2+} sur ce dernier.
- ❖ A pH basique (pH = 9.5), les rendements d'élimination du fer diminuent, probablement parce que le coagulant change de forme vers des formes anioniques solubles $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, avec une dominance du radical $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; des formes qui ne conduisent pas probablement à une bonne coagulation-floculation des différentes espèces du fer dans cette intervalle de pH.

III.3.5. Effet de sels minéraux sur la coagulation-floculation du fer.

Les essais de l'influence des teneurs en sels minéraux sur l'élimination du fer à des concentrations différentes en eau distillée (figure 72 et tableau 52), montrent clairement que l'ajout des sels de calcium, magnésium et de sodium ont presque le même effet sur les rendements d'élimination. Une faible dose de sels induit une faible amélioration des rendements. L'augmentation de la quantité des sels minéraux induisent un décroissement des rendements de coagulation-floculation. Cette diminution peut s'expliquer en faisant l'hypothèse d'une compétition entre les ions Fe^{2+} et les nouveaux cations ajoutés au milieu de dilution (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+) pour les sites d'adsorption de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figure 70 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination du fer par coagulation-floculation
 $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$,
 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.

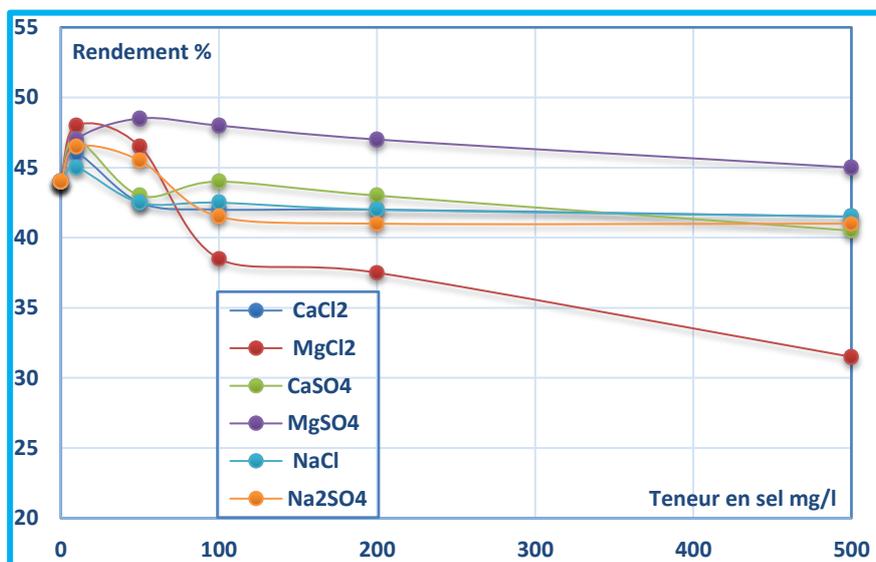


Tableau 51 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination du fer en eau distillée.

CaCl₂						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel (mg/l)	0	10	50	100	200	500
pH_f	4,52	4,57	4,63	4,64	4,69	4,70
Rendement %	44	46	42,5	42	42	41,5
MgCl₂						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel (mg/l)	0	10	50	100	200	500
pH_f	5,27	5,04	4,89	4,84	4,77	4,74
Rendement %	44	48	46,5	38,5	37,5	31,5
CaSO₄						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel (mg/l)	0	10	50	100	200	500
pH_f	4,6	4,63	4,65	4,77	4,8	4,97
Rendement %	44	47	43	44	43	40,5
MgSO₄						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel (mg/l)	0	10	50	100	200	500
pH_f	4,99	4,8	4,82	4,84	4,9	4,92
Rendement %	44	47	48,5	48	47	45
NaCl						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel mg/l	0	10	50	100	200	500
pH_f	4,51	4,48	4,45	4,51	4,56	4,61
Rendement %	44	45	42,5	42,5	42	41,5
Na₂SO₄						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Teneur en sel (mg/l)	0	10	50	100	200	500
pH_f	4,45	4,45	4,55	4,61	4,68	4,82
Rendement %	44	46,5	45,5	41,5	41	41

III.3.6. Elimination du fer en eaux souterraines.

Cette phase de travail a pour but d'évaluer les pourcentages d'élimination du fer par coagulation-floculation d'eaux minéralisées et aussi déterminer la dose optimale de coagulant correspondant à chaque eau. Nous avons utilisé comme milieu de dilution du fer (2 mg/l), une eau minéralisée embouteillée, Youkous, une eau de forage de la ville de Biskra (El Alia 1) et une eau d'un puits de la commune de Bouhmama (Khenchela). Les essais de coagulation-floculation réalisés sur les trois types d'eaux testées nous ont permis d'aboutir aux résultats résumés dans le tableau 53 et illustrés sur la figure 73.

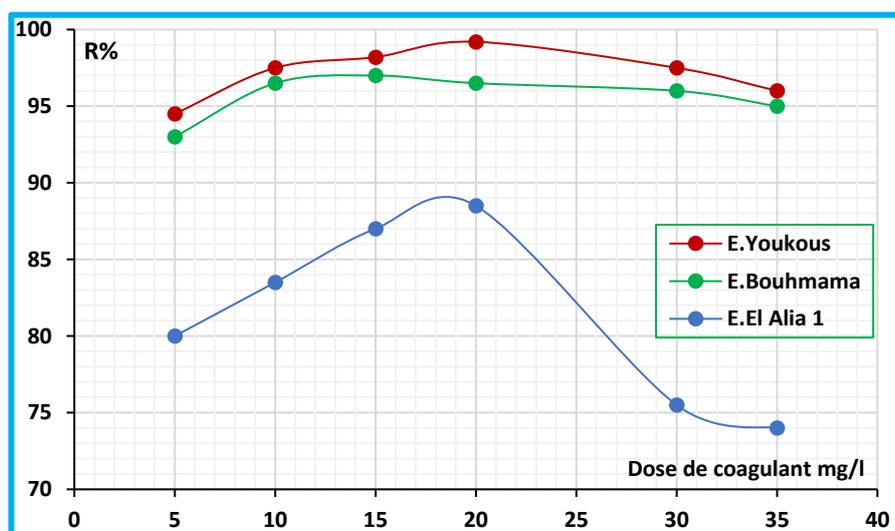
Les résultats montrent clairement que la coagulation du fer dans des milieux naturellement minéralisés améliore nettement les rendements d'élimination par rapport à l'eau distillée. Les pourcentages d'élimination varient d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant : E. Youkous > E. Bouhmama > E. El Alia 1. L'élimination du fer est presque totale dans le cas des eaux de Youkous (R% = 99.2%) (formation de macro-flocs visible à l'œil nu dans le bécher de la dose optimale de coagulant). Les doses optimales enregistrées sont presque les mêmes (15 mg/l pour l'eau Bouhmama et 20 mg/l pour les eaux Youkous et El Alia 1). A partir de la dose optimale, les rendements commencent à diminuer. Pour le fer résiduel, tous les teneurs obtenues après coagulation-floculation pour les eaux de Youkous et Bouhmama sont très faibles et obéissent à la norme de potabilité (0.3 mg/l). Même pour l'eau de El Alia 1, la teneur résiduelle en fer qui correspond à la dose optimale de coagulant est inférieure à la norme.

Tableau 52 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du fer en eaux minéralisées, Concentration initiale du $[Fe^{2+}] = 2$ (mg/l).

Eau Youkous						
Coagulant (mg/l)	5	10	15	20	30	35
pH _f	7,78	7,74	7,72	7,69	7,57	7,50
Fer résiduel mg/l	0,11	0,05	0,036	0,01	0,05	0,08
R %	94,5	97,5	98,2	99,2	97,5	96
Eau Bouhmama						
Coagulant (mg/l)	5	10	15	20	30	35
pH _f	7,88	7,85	7,78	7,76	7,70	7,61
Fer résiduel mg/l	0,14	0,07	0,06	0,07	0,08	0,1
R %	93	96,5	97	96,5	96	95
Eau El Alia 1						
Coagulant (mg/l)	5	10	15	20	30	35
pH _f	7,41	7,39	7,30	7,22	7,15	7,02
Fer résiduel mg/l	0,4	0,33	0,26	0,23	0,49	0,52
R %	80	83,5	87	88,5	75,5	74

En ce qui concerne la dose optimale de coagulant, chaque eau a une dose optimale en fonction de ses propriétés chimiques. En se référant aux caractéristiques des eaux étudiées (Cf. tableau 35, p 102), il semble que la variation du rendement dépend de la minéralisation, et notamment de sa dureté (TH). Nous avons pu constater qu'il existe une proportion directe entre une faible dureté et un bon rendement d'élimination du fer. L'eau ayant une dureté moyenne (Eau Youkous, TH= 36 °F) avait été mieux coagulée qu'une eau à forte dureté (Eau Bouhmama, TH= 97.2 °F) ; cette dernière avait été aussi mieux coagulée qu'une eau à très forte dureté (Eau El Alia 1, TH= 180 °F). Cet effet de dureté peut être expliqué en faisant l'hypothèse, d'une compétition entre les ions Fe^{2+} et les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , pour les sites d'adsorption de $Al(OH)_3$.

Figure 71 : Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose de coagulant en eaux minéralisées ; $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.



III.3.7. Elimination du fer en eaux de surface.

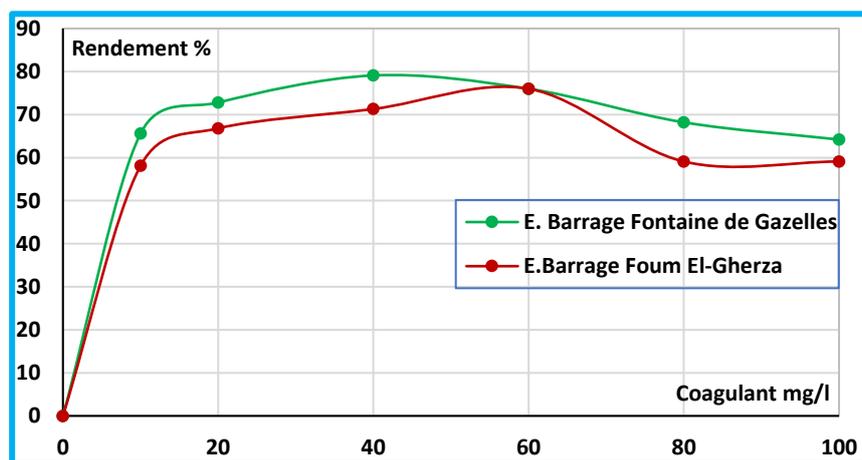
Après avoir étudié la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium du fer en solutions synthétiques, en eau distillée et en eaux minéralisées, il nous a paru impératif de réaliser une application du procédé sur deux eaux de surface algériennes caractérisées par une minéralisation et une dureté plus ou moins élevées.

Les résultats des essais de la coagulation-floculation du fer en eaux de surface (tableau 54 et figure 74), s'approchent beaucoup des résultats obtenus dans le cas des eaux minérales déjà testées ; les rendements d'élimination sont appréciables et dépassent 79%. Malgré ça, les teneurs en fer résiduel restent supérieures à la norme de potabilité.

Tableau 53 : Influence de la dose de coagulant en eau de surface,
Concentration initiale du $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ (mg/l)}$.

Eau de Barrage Fontaine de Gazelles.							
Coagulant (mg/l)	0	10	20	40	60	80	100
Fer résiduel (mg/l)	2	0,688	0,544	0,412	0,48	0,636	0,716
pH final	7,62	7,55	7,40	7,25	7,10	7,00	6,89
Rendement %	0	65,6	72,8	79,1	76	68,2	64,2
Eau de Barrage Foug El-Gherza.							
Coagulant (mg/l)	0	10	20	40	60	80	100
Fer résiduel (mg/l)	2	0,838	0,664	0,574	0,48	0,818	0,818
pH final	7,40	7,37	7,25	7,07	6,91	6,75	6,62
Rendement %	0	58,1	66,8	71,3	76	59,1	59,1

Figure 72 : Variation du rendement d'élimination du fer en fonction de la dose de coagulant en eau de surface ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$.

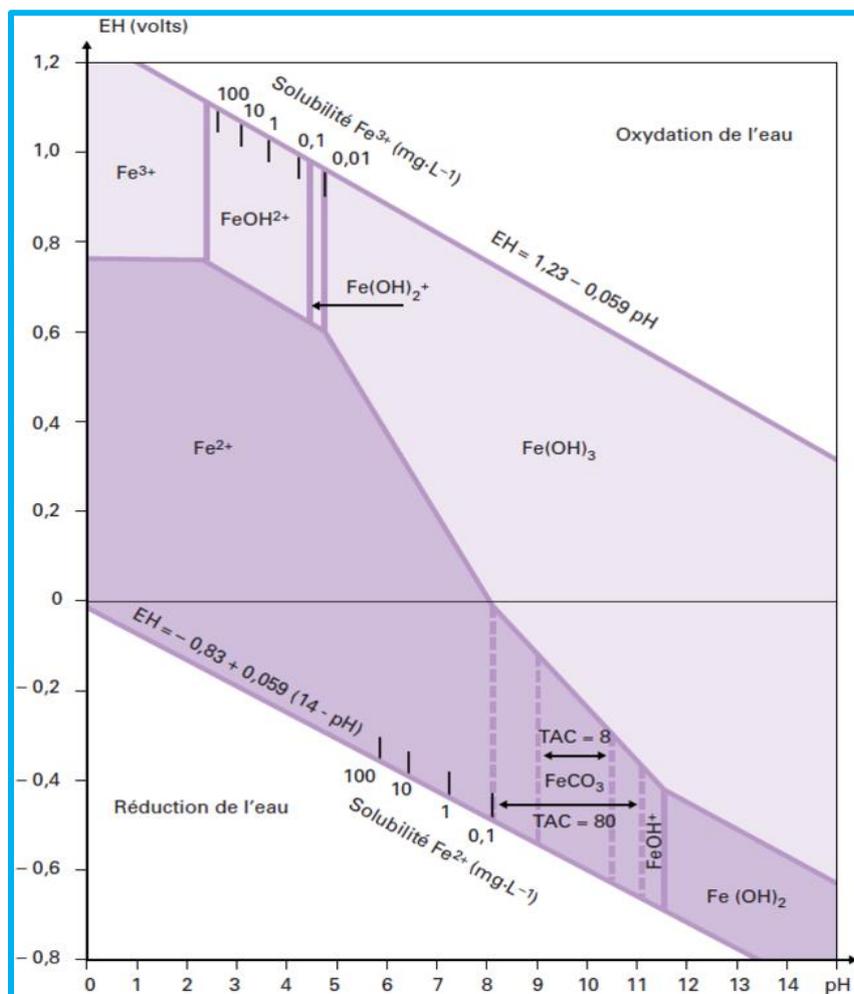


III.3.8. Discussion des résultats en eaux minéralisées.

Les résultats de la floculation du fer en milieux minéralisés diffèrent des résultats obtenus en eaux distillées, surtout en ce qui concerne les rendements d'élimination. Pour expliquer cette différence, nous devons essayer de connaître les mécanismes possibles de la coagulation dans ces nouvelles conditions de travail et les espèces possibles que peut le fer en prendre.

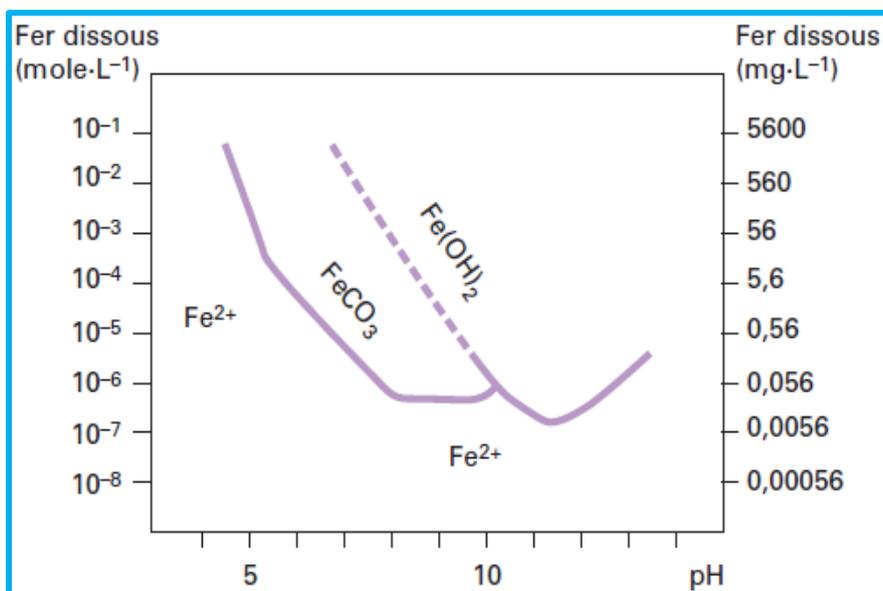
La forme du fer dans les eaux naturelles dépend principalement de la valeur du pH et du potentiel redox ; sur la figure 75, on voit qu'il est possible de passer d'une forme dissoute du fer (par exemple Fe^{2+} ou FeOH^+) à une forme précipitée (FeCO_3 , Fe(OH)_2 ou Fe(OH)_3) soit en élevant le potentiel (oxydation), soit en changeant la gamme de pH, soit les deux à la fois. C'est sur ces principes, et plus particulièrement sur la séquence [oxydation Fe^{2+} – précipitation Fe(OH)_3], que sont fondés les différents traitements de déferrisation physico-chimiques envisageables (Degrémont, 2016).

Figure 73 : Diagramme de stabilité du fer (Degrémont, 2016).



Dans les eaux naturelles, l'élévation du pH, est favorable à l'élimination du fer. Ainsi, la précipitation du carbonate ferreux est pratiquement totale à pH 8,2 (surtout lorsqu'elle se produit conjointement avec celle du $CaCO_3$) (figure 76). Une décarbonatation partielle (élévation du pH), à pH voisin de 8, peut donc entraîner une déferrisation complète. Les pH finaux de nos essais n'étaient pas loin de 8 soit pour les eaux de surfaces soit pour les eaux souterraines, Cela nous laisse suggérer que les phénomènes déjà cités ont contribué à l'amélioration de nos rendements d'élimination par rapport aux rendements en eau distillée. Pour conclure, on peut dire que l'adsorption des formes solubles du fer sur $Al(OH)_3$ et la transformation des formes solubles (Fe^{2+} ou $FeOH^+$) au cours de la coagulation-floculation à des formes insolubles ($FeCO_3$, $Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$), et la précipitation de ces dernières sont les principaux mécanismes qui peuvent justifier la bonne coagulation-floculation du fer dans ces milieux minéralisés.

Figure 74 : Solubilité du fer en fonction du pH dans une eau d'alcalinité moyenne (Degrémont, 2016).



III.3.9. Effet de la combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation sur l'élimination du fer.

Les figures 77, 78 et les tableaux 55, 56 présentent les résultats des essais de l'utilisation de la bentonite et du charbon actif comme adjuvants de floculation. Pour ce faire, nous avons adopté une bentonite, qui provient des gisements de M'Zila (Mostaganem) et un charbon actif en poudre (CAP). Des doses croissantes de bentonite sont introduites dans les différents béciers du premier essai après coagulation. Au cours du deuxième essai la bentonite a été remplacé par le charbon actif en poudre. La dose de coagulant introduite est la dose optimale déjà déterminée au cours des essais précédents pour une concentration initiale de fer = 2 mg/l, ($[Al_2(SO_4)_3] = 5$ mg/l). Les résultats montrent que l'utilisation d'adjuvants n'améliorent que peu les rendements d'élimination du fer même à fortes doses. Pour la bentonite l'amélioration des rendements d'élimination touche juste les faibles doses de bentonite ($\leq 2,5$ mg/l), après cette dose la bentonite inhibe l'élimination du fer. Les deux adjuvants qu'on a utilisés sont en réalité des adsorbants à cause de leurs caractéristiques physico-chimiques, surtout leurs grandes surfaces spécifiques.

Au cours de nos essais de combinaison du sulfate d'aluminium avec des adjuvants de floculation, il y a sûrement plusieurs mécanismes qui ont lieu simultanément, aussi bien des mécanismes coagulant/fer, adsorbant/fer et sulfate d'aluminium/adsorbant, notamment avec la bentonite. Ce qui est important, c'est effectivement le rôle du pH qui influe à la fois sur la forme chimique du fer et la forme de l'aluminium du coagulant et la protonation de la surface des adsorbants. Des phénomènes d'adsorption peuvent avoir lieu sur chacun des adsorbants utilisés mais apparemment ils sont minimes dans les conditions des essais qui ont été réalisés ce qui peut

expliquer l'absence d'une grande amélioration des rendements d'élimination du fer en présence des deux adjuvants.

Selon **Ruiti et Ben thayer (2015)**, la faible amélioration des rendements peut être aussi justifier par les pH acides de nos essais, le phénomène de précipitation n'est pas prédominant mais le fer peut se complexer à certains groupements chimiques à la surface des adsorbants (bentonite, CAP et aussi floes d'hydroxyde d'aluminium).

D'autres essais sont nécessaires pour bien comprendre et interpréter cette phase de travail.

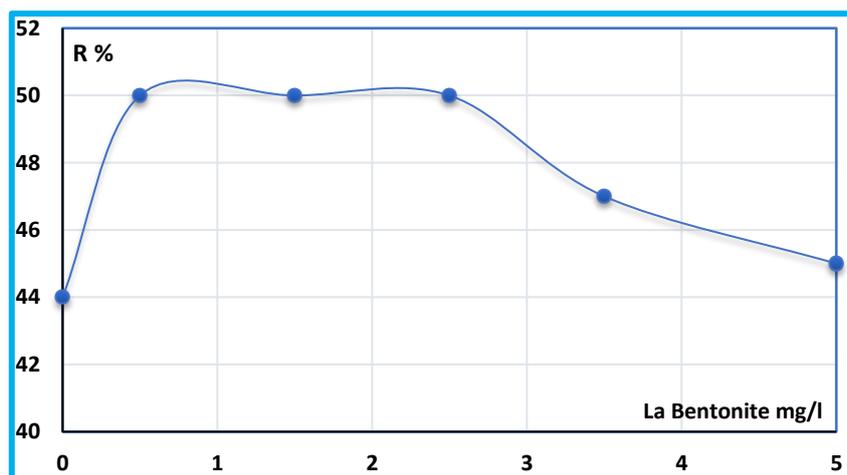


Figure 75 : Effet de la bentonite sur les rendements d'élimination du fer par coagulation-floculation ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.

Tableau 54 : Influence de la bentonite sur l'élimination du fer par coagulation-floculation.

$\text{Fe}^{2+} = 2 \text{ mg/l}$						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Dose de la Bentonite mg/l	0	0,5	1,5	2,5	3,5	5
pH final	6,19	6,18	6,17	6,18	6,16	6,17
Rendement %	44	50	50	50	47	45

Tableau 55 : Influence du charbon actif sur l'élimination du fer par coagulation-floculation.

$\text{Fe}^{2+} = 2 \text{ mg/l}$						
Coagulant (mg/l)	5	5	5	5	5	5
Dose du charbon actif (mg/l)	0	5	15	25	50	200
pH final	6,19	6,17	6,17	6,17	6,18	6,18
Rendement %	44	45,5	50	47,5	45,5	45,5

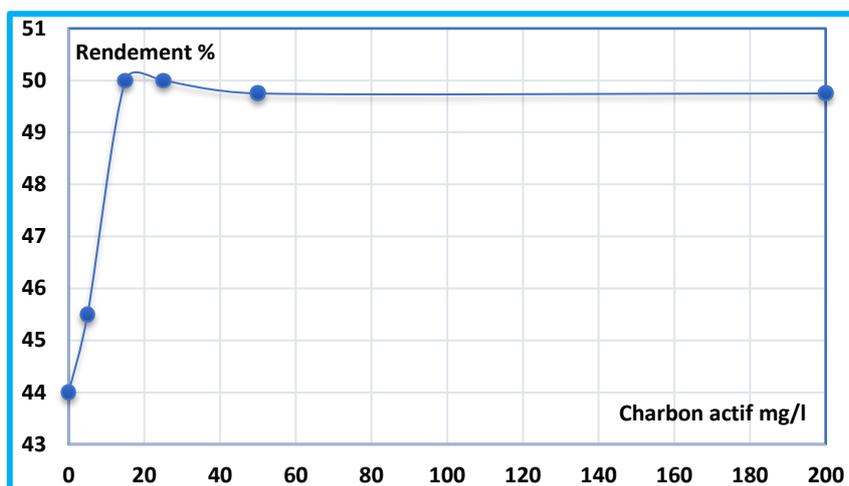


Figure 76 : Effet du charbon actif sur les rendements d'élimination du fer par coagulation-floculation ; $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg/l}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 5 \text{ mg/l}$.

III.4. Conclusion.

L'objectif de ce chapitre était d'observer l'efficacité du sulfate d'aluminium dans l'élimination de fer et de cadmium par coagulation-floculation et d'apprécier l'influence de paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination. Les essais présentés au cours de ce chapitre ont permis de mettre en évidence les possibilités de l'élimination du cadmium et du fer par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium avec des rendements appréciables. Quelle que soit la teneur initiale en cadmium, les rendements d'élimination du cadmium augmentent d'une façon brusque jusqu'à une certaine valeur puis diminuent d'une façon moins marquée.

Le pH semble être le paramètre le plus important dans l'élimination du cadmium. Les meilleurs rendements ont été obtenus à des pH basiques (pH = 10).

En ce qui concerne l'effet des sels minéraux sur les rendements d'éliminations ; l'ajout des ions Mg^{2+} donnent des résultats satisfaisants contrairement aux ions Ca^{2+} qui inhibent l'abattement du cadmium. En ce qui concerne l'effet de la minéralisation totale des milieux de dilution sur les rendements d'éliminations, on a remarqué qu'une minéralisation totale croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé. L'augmentation de la minéralisation améliore d'une manière significative les rendements d'élimination du cadmium.

Pour l'effet des adjuvants de floculation, l'introduction de la chaux donne le meilleur rendement (99.49%) et l'essai représente une combinaison entre la précipitation à la chaux et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. L'amélioration du rendement d'élimination du cadmium apportée par l'utilisation de la bentonite en tant qu'adjuvant est très appréciable car elle augmente les rendements de 74.5 % à 90.85 % pour une teneur initiale en cadmium égale 20 mg/l.

Concernant le fer, les essais en eau distillée montrent l'apparition d'une dose optimale pour les quatre concentrations initiales du fer puis une chute du rendement après cet optimum. Les

essais montrent aussi, des rendements d'éliminations moyens surtout pour les faibles doses de fer, des rendements qui augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du fer pour arriver à un rendement acceptable de 70.23%.

L'augmentation du pH de 3 à 7.5 engendre une augmentation du rendement de 25.68 % jusqu'à une valeur maximale de 95.33 %, ensuite, on observe une chute du rendement pour les pH basiques. L'élévation du pH, à pH voisin de 8, peut donc entraîner une déferrisation presque complète.

L'ajout des sels de calcium, magnésium et de sodium ont presque le même effet sur les rendements d'élimination du fer. Une faible dose de sels induit une faible amélioration des rendements. L'augmentation de la quantité des sels minéraux induisent un décroissement des rendements de coagulation-floculation. Contrairement à l'eau distillée, les rendements de la coagulation-floculation du fer en eaux minéralisées sont très appréciables (déferrisation presque complète dans le cas de l'eau Youkous). Il semble que la dureté joue un rôle intéressant dans cette amélioration de rendements. A l'inverse du cadmium, Les essais ont montré que l'augmentation de la minéralisation totale amoindrie les rendements d'élimination du fer.

L'ajout de la bentonite n'améliore que peu les rendements d'élimination et juste pour les faibles doses de bentonite (≤ 2.5 mg/l), après cette dose la bentonite inhibe l'élimination du fer. De même que la bentonite, l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) n'apporte pas une grande amélioration des rendements d'élimination du fer même à fortes doses.

CONCLUSION

GÉNÉRALE.

Les eaux naturelles peuvent contenir de nombreuses substances minérales et organiques de structures diverses. Certains de ces composés peuvent être responsables d'effets toxiques produits par l'élément initial ou par ses dérivés, générés par ses interactions avec les réactifs introduits au cours du traitement de l'eau.

Le procédé de coagulation-floculation apparaît comme une phase fondamentale de clarification et son amélioration contribue grandement à l'optimisation de toute la filière de traitement. Elle est traditionnellement considérée comme un procédé lié à l'élimination des états dispersés. Mais elle peut devenir efficace vis-à-vis de la charge organique dissoute et des composés minéraux.

En effet, cette phase apparaît de plus en plus comme un traitement d'élimination spécifique de composés minéraux et organiques, capable de rivaliser avec des traitements plus coûteux et plus complexes. Son optimisation sera fonction de plusieurs conditions qui sont soit inhérentes aux substances à éliminer et séparer, soit aux caractéristiques de leur milieu de dilution (pH, température, force ionique, ...).

En particulier, l'influence de sels minéraux sur le processus de coagulation-floculation a été assez peu étudiée et s'est souvent limitée à de simples observations.

L'objectif de notre travail a donc été de préciser l'impact de sels minéraux communément présents dans les eaux à traiter et de déterminer si les effets observés sont bénéfiques ou inhibiteurs par rapport au processus d'élimination de composés soit organiques, soit métalliques par coagulation-floculation.

A cet effet, une mise au point bibliographique, consacrée à un état des connaissances se rapportant au domaine de coagulation-floculation, a été réalisée. Elle a été divisée en trois chapitres.

Le premier chapitre a permis dans un premier temps de faire le point sur les différents types des eaux naturelles, leur pollution par les micropolluants aussi bien minéraux qu'organiques et les paramètres de qualité puis de potabilité.

Le deuxième chapitre a eu pour objectif d'étudier d'une manière détaillée la matière organique des eaux de surface et son élimination par coagulation-floculation. Ce chapitre a passé en revue les principaux aspects théoriques et pratiques de la coagulation-floculation, les principaux travaux

relatifs à l'élimination des matières organiques par coagulation-floculation, ainsi que l'incidence de quelques paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination.

Au cours du troisième chapitre, nous avons pu exposer les caractéristiques et la toxicité des principaux micropolluants métalliques des eaux de surface et plus particulièrement le fer et le cadmium. Il a été possible également de donner un aperçu sur les différents procédés physico-chimiques et biologiques susceptibles de réduire leur teneur dans les eaux potables.

En ce qui concerne la seconde partie de la thèse, elle a été consacrée à la description et aux résultats de la partie expérimentale. Les essais ont porté sur des composés organiques à structure aromatique (Substances humiques et aniline) afin de faciliter l'analyse de ces substances par spectrophotométrie UV/Visible. Les composés métalliques sont des micropolluants de toxicité variable et ont été testés sous forme de sels de fer et de cadmium.

Le premier chapitre a présenté la procédure expérimentale et décrit les produits chimiques utilisés, les milieux de dilution et les modes opératoires suivis lors des essais expérimentaux.

Le deuxième chapitre a eu pour but l'exposé et la discussion des résultats de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium des composés organiques testés, l'aniline et les (SH).

A travers les résultats que nous avons obtenus au cours de nos essais, il a été possible d'aboutir à ces principales observations et conclusions :

1. En eau distillée, les résultats de la coagulation-floculation de l'aniline ont pu être comparés à ceux obtenus au cours d'essais similaires que nous avons réalisés sur les SH et en s'appuyant sur des travaux antérieurs.
 - ✚ Les résultats obtenus ont indiqué que l'aniline présente des rendements d'élimination non négligeables comparée à d'autres composés simples tels que le phénol ou le résorcinol. Les doses optimales de coagulant sont élevées.
 - ✚ L'aniline présente un comportement différent de celui des substances humiques et qui peut être attribué d'une part à sa forme dissoute et de faible taille moléculaire et d'autre part à sa structure chimique.
 - ✚ L'élimination optimale est apparue pour un pH très acide ($\text{pH} = 2$). A des pH semblables, le mécanisme prédominant serait essentiellement une neutralisation par compression de la double couche.
 - ✚ L'ajout de sels minéraux dans l'eau distillée n'affecte que peu la réaction aniline/sulfate d'aluminium et peut même détériorer les rendements pour les fortes doses de sels.
 - ✚ Contrairement à l'aniline, les essais conduits sur des SH en eau distillée ont confirmé divers travaux de la littérature et ont montré que la floculation au sulfate d'aluminium pouvait aboutir à d'excellents rendements d'élimination de ces substances.

- ✚ La coagulation-floculation est très efficace vis-à-vis du type de SH étudié, caractérisé par de fortes masses moléculaires et en partie sous forme colloïdale.
 - ✚ Le pH influe d'une façon notable sur le rendement de la coagulation-floculation de ces SH. En eau distillée, le rendement optimal est obtenu dans des conditions de pH acide.
 - ✚ Les sels constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer ces rendements à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction.
2. En eau minéralisées : Lorsque les composés organiques sont dissous dans des eaux naturelles minéralisées, les essais ont montré qu'une minéralisation croissante du milieu pouvait notablement influencer le procédé.
- ✚ Dans le cas des SH, les rendements d'élimination restent très élevés bien que les mécanismes de floculation soient différents de ceux en eau distillée.
 - ✚ La proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale joue un rôle important lors de l'élimination des SH.
 - ✚ La présence de Ca^{2+} serait bénéfique alors que la présence des anions SO_4^{2-} , HCO_3^- serait néfaste.
 - ✚ Par contre, la floculation de l'aniline aboutit en eaux minéralisées à des rendements moindres qu'en eau distillée, et notamment en présence d'une dureté considérable. La présence de la fonction amine dans la structure de l'aniline pourrait avoir un effet inhibiteur sur la floculation de ce composé en eaux minéralisées.
 - ✚ En eaux de surface, on a aussi enregistré une faible élimination de l'aniline par rapport aux SH. La présence d'une charge organique initiale pourrait en particulier gêner l'élimination de l'aniline par coagulation-floculation.
3. L'influence de traitements complémentaires à la coagulation-floculation sur les composés organiques testés :
- ✚ Nous avons testé l'influence d'adjuvants classiques (charbon actif, argile) et communément utilisés dans les stations de traitement, sur l'efficacité de la floculation des composés étudiés. D'une manière générale, l'utilisation des adjuvants semble intéressante et conduit à une amélioration nette des rendements de floculation. L'utilisation de la bentonite surtout, la bentonite de Maghnia comme adjuvant de floculation améliore nettement le rendement d'élimination de l'aniline, une amélioration qui peut dépasser 33%.

Dans le cas du charbon actif, ce dernier surtout en poudre présente une efficacité exceptionnelle comme adjuvant de floculation. En fait, les rendements d'élimination de l'aniline peuvent arriver jusqu'à 100%. Cela est dû probablement à son pouvoir excellent confirmé d'adsorber la matière organique, notamment aromatique.

Différents phénomènes peuvent se produire soit simultanément, soit compétitivement et pourront englober plusieurs types de réactions de complexation, de précipitation ou d'adsorption entre les différentes entités.

Dans le cas de la coagulation-floculation pour l'élimination de composés métalliques :

Au cours du troisième chapitre, nous avons pu présenter et discuter les résultats de la coagulation-floculation des deux métaux, le cadmium et le fer en rappelant que leurs nuisances dans l'eau sont à des niveaux de toxicité différents.

a. Dans le cas du cadmium, les essais effectués en solutions synthétiques d'eau distillée ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- ✚ La coagulation-floculation au sulfate d'aluminium donne des résultats appréciables avec des rendements d'élimination qui dépassent parfois 70%, avec de faibles doses de coagulant (10 à 20 mg/l). Cependant, la valeur limite admissible dans l'eau potable n'est jamais atteinte, même pour les meilleurs rendements obtenus.
- ✚ Le pH joue un rôle primordial dans ce procédé.
- ✚ Au cours de l'application de la coagulation-floculation sur différentes eaux souterraines, la réduction du cadmium par le biais de sulfate d'aluminium demeure peu efficace mais l'utilisation des adjuvants de floculation tels que la chaux et la bentonite peut élever les rendements d'élimination du cadmium par le sulfate d'aluminium.
- ✚ L'ajout des ions Mg^{+2} donnent des résultats satisfaisants, contrairement aux ions Ca^{+2} qui inhibent l'abattement du cadmium et se complexent probablement à l'aluminium compétitivement au cadmium.
- ✚ Au cours de l'application de la coagulation-floculation sur différentes eaux souterraines et eau de surface, la réduction du cadmium par le biais du sulfate d'aluminium seul demeure peu efficace.
- ✚ Les principaux mécanismes d'élimination du cadmium seraient l'adsorption du métal sur les précipités formés tels que $Al(OH)_3$, voire même $Mg(OH)_2$, ainsi que la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde par élévation du pH.
- ✚ Nos résultats expérimentaux et ceux de travaux antérieurs peuvent donc nous permettre de confirmer que, bien que l'abattement du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul apparaît comme peu utile, il serait judicieux d'employer des adjuvants de floculation ou d'ajuster le pH afin d'aboutir aux résultats voulus.

b. Dans le cas du fer, les essais effectués en solutions synthétiques d'eau distillée ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- ✚ Pour l'effet de la dose du coagulant, d'une manière générale, on peut marquer l'apparition d'une dose optimale pour les trois concentrations du fer puis une chute du rendement après cet optimum.
- ✚ La coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul donne des rendements d'élimination peu importants mais qui augmentent avec la concentration initiale du fer.
- ✚ Il faut toutefois signaler que l'ajustement du pH peut nettement améliorer les rendements d'élimination du fer (à pH = 7.5, les rendements d'élimination dépassent 95%), avec une valeur du fer résiduel inférieure à la norme de potabilité (0.3 mg/l) selon les normes algériennes.
- ✚ Le pH influe d'une part sur la forme chimique du coagulant (les réactions d'hydrolyse de sel d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$, ...), et d'autre part sur la forme chimique du fer dans l'eau.
- ✚ Concernant, l'effet des sels minéraux sur l'élimination du fer, l'ajout des sels de calcium, magnésium et de sodium n'améliore que peu les rendements et seulement pour les faibles doses de sels. L'augmentation de la quantité des sels minéraux ajoutés induit une dégradation de l'efficacité de la coagulation-floculation.
- ✚ En eaux minéralisées, et contrairement à l'eau distillée, les rendements de la coagulation-floculation du fer sont appréciables (déferrisation presque complète dans le cas de l'eau Youkous). Cependant, une augmentation excessive de la force ionique des eaux semble néfaste au processus d'élimination du fer par le sulfate d'aluminium.
- ✚ Les résultats des essais de la coagulation-floculation du fer en eau de surface sont assez comparables à ceux obtenus sur des eaux souterraines minéralisées. Les rendements d'élimination sont appréciables, mais les teneurs en fer résiduel restent souvent supérieures à la norme de potabilité.
- ✚ L'utilisation des adjuvants de floculation tels que le charbon actif (CAP) et la bentonite n'a pas de grands effets sur les rendements d'élimination du fer par le sulfate d'aluminium. Leur ajout n'améliore que peu les rendements d'élimination et juste pour les faibles doses de ces adjuvants.

Au cours de toute notre étude, nous avons surtout pour objectif de montrer que, bien que la coagulation-floculation soit un procédé physico-chimique conventionnel, elle reste un traitement très utilisé et efficace dans les stations de potabilisation et d'épuration des eaux naturelles et résiduaires.

Nos essais et nos résultats ont mis en évidence la complexité des mécanismes mis en jeu lorsqu'on doit prendre en compte les différentes interactions pouvant survenir aussi bien entre les diverses espèces hydrolysées de l'aluminium et les constituants des micropolluants métalliques et

organiques de l'eau ainsi que les interactions micropolluant / éléments minéraux. Il en est de même pour les interactions phase dispersée / phase dissoute, notamment en présence de matériaux solides utilisés en tant qu'adjuvants au sulfate d'aluminium. Différents phénomènes peuvent se produire soit simultanément, soit compétitivement et pourront englober plusieurs types de réactions de complexation, de précipitation ou d'adsorption entre les différentes entités. L'optimisation du procédé reste toutefois la clé de l'efficacité de la coagulation-floculation vis-à-vis de l'élimination de polluants minéraux et organiques des eaux.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES.

- ✚ **Abanda V.W. (2021).** Removal of Iron from Industrial Ground Water. *Current Research in Wastewater Management*, Vol.1, N°1, pp.33-37.
- ✚ **Abdelouahab C., Aït ammar H., Obretenov T.Z., et Gaïd A. (1987).** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Cas du Cd et du Zn, *Rev. Int. Sci. Eau*, Vol.3, N° 2, pp.33 – 40.
- ✚ **Achour S, Guesbaya N. (2005).** Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, *Larhyss Journal*, N°4, pp.153-168.
- ✚ **Achour S. (1992).** La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister, ENP, Alger.
- ✚ **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, Université de Tizi-Ouzou.
- ✚ **Achour S. (2022).** Les eaux phénolées, traitement physico-chimique et biologique. Impact des procédés d'oxydation /désinfection sur la transformation et l'élimination des phénols, Editions Universitaires Européennes, Moldova, 180 Pages.
- ✚ **Achour S., Guergazi S., Guesbaya N., Seghairi N., et Youcef L. (2002).** Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, *Larhyss journal*, N°1, pp.107-128.
- ✚ **Achour S., Guesbaya N. (2006).** Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, *Larhyss Journal*, N°5, pp.171-178.
- ✚ **Achour S., Moussaoui K. (1993).** La chloration des eaux de surface Algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés, *Environ. Tech.*, Vol.14, N° 9, pp.885-890.
- ✚ **Achour S., Tibermacine A.A., et Chabbi F. (2017).** Le fer et le manganèse dans les eaux naturelles et procédés d'oxydation chimique. Cas des eaux algériennes. *Larhyss Journal*, N°32, pp. 139-154.
- ✚ **Achour S., Youcef L. (2002).** Excès en fluor et essais de défluoruration des eaux souterraines du sud Algérien. WATMED, Colloque international sur l'eau dans le bassin méditerranéen : Ressources et développement Durable, 10-13 Octobre, Monastir, Tunisie.
- ✚ **Achour S., Youcef L. (2003).** Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodiques et calciques. *Larhyss Journal*, N° 02, pp. 68-81.
- ✚ **Achour S., Youcef L., et Guergazi S. (2008).** Qualité physico-chimique des eaux souterraines et superficielles du Sahara septentrional oriental algériens, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, Vol. 311, pp.79-84.
- ✚ **Admiraal W., Blanck H., Jong M.B.D., & Sabater S. (1998).** Short-term toxicity of zinc to microbenthic algae and bacteria in a metal polluted stream. *Water Research*, Vol. 33, N° 9, pp.1989-1996.
- ✚ **AFNOR. (1975).** Essais des eaux : détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO). Editeur : AFNOR, (Association française de normalisation).

- ✚ **Afoufou F., Gueshaya N., et Achour S. (2007).** Effet de la minéralisation des eaux naturelles sur l'élimination de composés organiques aromatiques par coagulation-floculation, *Courrier du Savoir*, N°08, pp.75-81.
- ✚ **Ahmadi S., Mostafapour F. K., & Bazrafshan E. (2017).** Removal of Aniline and from Aqueous Solutions by Coagulation/Flocculation–Flotation. *Chemical Science International Journal*, Vol.18, N°3, pp.1-10.
- ✚ **Ahmedzeki, N.S. (2013).** Adsorption filtration technology using iron-coated sand for the removal of lead and cadmium ions from aquatic solutions. *Desal.Water Treat.*, Vol.51, N°28–30, pp.5559-5565.
- ✚ **Aiken G. R.; McKnight D. M., Wershaw R. L., & MacCarthy P. (1985).** An introduction to humic substances in soil, sediments, and water, Eds John Wiley and Sons, New York, 692 p.
- ✚ **Akesson A, Julin B, & Wolk A (2008).** Long-term dietary cadmium intake and postmenopausal endometrial cancer incidence : a population-based prospective cohort study. *Cancer Res*, Vol. 68 ? N° 15, pp. 6435-6441.
- ✚ **Alexander M. (1973).** Microorganisms and Chemical Pollution, Ed : BioScience, Vol. 23, N° 9, pp. 509–515.
- ✚ **Ali-Mokhnache S., et Messadi D. (1992).** Etude et application de quelques électrodes ioniques spécifiques au contrôle de la pollution des eaux, Ed. OPU (Office de publications universitaires), Alger, 174 p.
- ✚ **Amadi, A.N. (2012).** Quality Assessment of Aba River Using Heavy Metal Pollution Index. *American Journal of Environmental Engineering*. Vol.2, N°1, pp.45-49.
- ✚ **Amadou A., Praud D., Coudon T., Danjou A. M. N., Faure E., Leffondre K., & Fervers B. (2020).** Chronic long-term exposure to cadmium air pollution and breast cancer risk in the French E3N cohort. *Int J Cancer*. Vol.146, N°2, pp. 341-351.
- ✚ **Amimeur D. (2018).** Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation-floculation et par adsorption sur charbon actif. Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Amirtharajah A., Mills K. M. (1982).** Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal - American Water Works Association*, Vol.74, N° 4, pp. 210–216.
- ✚ **Anctil F. (2017).** L'eau et ses enjeux. Editeur : De Boeck Supérieur, 264 pages.
- ✚ **Andrès Y., Faur-Brasquet C., Gérente C., et Le Cloirec P. (2007).** Elimination des ions métalliques et métalloïdes dans l'eau. In « Technologies de l'eau ». Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris, France.
- ✚ **Angbo. L. (1989).** Etude de l'adsorption des acides humiques sur floes préformés d'hydroxyde d'aluminium, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.
- ✚ **Assaad E. (2006).** Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Mémoire de la maîtrise en chimie. Université du Québec à Montréal.
- ✚ **Aubert H., Pinta M. (1971).** Les éléments traces dans les sols. « Travaux et documents de ORSTOM ». Edition: ORSTOM ; Paris, 97 pages.
- ✚ **Babcock D.B., Singer P.C. (1979).** Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, Vol. 71, N° 3, pp. 149-152.
- ✚ **Bacha N. (2013).** Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium /substances aromatiques acides dans des eaux a minéralisation variable. Mémoire de Magister, Université de Biskra.
- ✚ **Bacha N. (2017).** Etude des possibilités d'optimisation du dosage du coagulant en présence de quelques acides organiques réfractaires et de sels minéraux des eaux naturelles. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.

- ✚ **Bacha N., Achour S. (2015).** Influence de paramètres réactionnels sur la Stœchiométrie sulfate d'aluminium/matière Organique naturelle en eau distillée. Larhyss Journal, N° 21, pp. 141-148.
- ✚ **Bacha N., Achour S. (2017).** Essais de coagulation de l'acide pyromellitique en milieux aqueux minéralisés, Journal of Water and Environmental Science, Vol. 1, Numéro spécial ICWR 2, pp. 235-242.
- ✚ **Baize D. (1997).** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation ; INRA Éditions, Paris. 410 pages.
- ✚ **Ball P. (2010).** Histoire vivante des couleurs : 5000 ans de peinture racontée par les pigments [« Bright Earth : The Invention of Colour »] Edition : Hazan, Paris, 305 pages.
- ✚ **Barret R. (2018).** Principes fondamentaux de chimie thérapeutique : Médicaments, propriétés physico-chimiques, prodrogues, pharmacophore. Editeur : ISTE Group. 156 pages.
- ✚ **Bazer-Bachi A. (1990).** Modélisation mathématique du taux de coagulant dans une station de traitement d'eau, Rev. Sci. Eau, Vol. 3, N° 4, pp. 377-397.
- ✚ **Beaudry J. P., Tardat-Henry M. (1993).** Chimie des eaux. Edition : Le Griffon d'argile ; 537 pages.
- ✚ **Behanzin G. J., Adjou E.S., Yessoufou A.G., Dahouenon A.E. et Sezan A. (2014).** Effet des sels de métaux lourds (chlorure de Cobalt et chlorure de Mercure) sur l'activité des hépatocytes, Journal Applied Biosciences, Vol 83, pp. 7499-7505.
- ✚ **Belabed B. (2010).** La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques ». Thèse de Doctorat en Sciences de la Mer, Université de Annaba.
- ✚ **Belabed B., Meddour A., Samraoui B., & Chenchouni H. (2017).** Modeling seasonal and spatial contamination of surface waters and upper sediments with trace metal elements across industrialized urban areas of the Seybouse watershed in North Africa. Environ Monit Assess. N° 189 ; pp. 265-284.
- ✚ **Belzile C., Guo L. (2006).** Optical properties of low molecular weight and colloidal organic matter: Application of the ultrafiltration permeation model to DOM absorption and fluorescence. Marine Chemistry Vol 98 ; N° 2 ; pp. 121-133.
- ✚ **Benalia Y., Amrane N., (2002).** Influence de la dureté des eaux sur l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation. Mémoire d'ingénieur en Hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- ✚ **Benayache N.E.H, Boudra S. (2017).** Evaluation des teneurs en cadmium dans les eaux de consommation de la ville de Jijel. Mémoire de Master Académique en Biologie. Université Med-Seddik Benyahia-Jijel.
- ✚ **Benbrahim S., Taha S., Cabon J., et Dorange G. (1998).** Elimination de cations métalliques divalents : Complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration, Rev. Sci. Eau, Vol. 11, N° 4, pp. 497-516.
- ✚ **Bendjama A., Djabri L., Chouchane T., Boukari A., et Tlili S. (2014).** La contamination métallique des eaux lacustres des zones humides du PNEK située au Nord-Est algérien, Actes de la Conférence Internationale sur l'énergétique appliquée et la pollution, organisée par le laboratoire LEAP, 14-15 Décembre, Constantine, Algérie.
- ✚ **Benfield, L. O., Judkins J. F. & Weand B. L. (1982).** Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Edition: Prentice-Hall, 510 p.
- ✚ **Benguedda R. W. (2012).** Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême ouest algérien. Thèse de Doctorat en Ecologie et Environnement. Université de Tlemcen.

- ✚ **Benguella B., Benaïssa H. (2002).** Cadmium removal from aqueous solutions by chitin, *Wat. Res.*, Vol. 36 N° 10, pp. 2463 – 2474.
- ✚ **Bernhardt H., Hoyer O., & Lusse B, (1985).** The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter, *Z. Wasser. Abwasser. Forsch*, N° 19, pp. 219-228.
- ✚ **Blanchet C. (2022).** Biochimie. Editeur : Editions Ellipses, 2^e édition ; 416 pages.
- ✚ **Bliefert C., Perraud R. (2008).** Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. Edition : De boeck supérieur ; 2^e édition ; 478 pages.
- ✚ **Boeglin J. C. (2001).** Propriétés des eaux naturelles ; In : « Environnement », Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris, France.
- ✚ **Bolton K. A, Evans L.J. (1996).** Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils, *Cadmium journal of soil Science*, Vol.76, N° 2, pp. 183-189.
- ✚ **Bontoux J. (1993).** Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson, 2^{ème} édition, Editeur CEBEDOC, 170 pages.
- ✚ **Botta A., Bellon L. (2001).** Pollution de l'eau et santé humaine. Université Euro-Méditerranéen TEHYS, Laboratoire de biogénotoxicologie et mutagenèse environnementale ; Maroc.
- ✚ **Bougherira N., Hani A. (2012).** Évaluation du risque pour l'environnement des métaux lourds [Fe(T)-Mn] issus du milieu Industriel : Cas de la plaine de la Meboudja, Nord-Est Algérien, *Afrique Science Journal*, Vol 8, N° 1, pp.30-41.
- ✚ **Boumelta Z., Boubekeur H., et Bouali Y., (2021).** Evaluation de la contamination métallique de certaines sources d'eau potable dans la wilaya de Jijel. Mémoire de Master Académique en Biologie. Université Med-Seddik Benyahia-Jijel.
- ✚ **Bouziani E., Reguieg Y., Houcine A., Adda A., Benouis S., Ouaini A., Nouri T., et Djoudi A. (2018).** Phytotoxicité du plomb sur la physiologie de deux variétés de la fève (*Vicia faba*). *Biocénoses*, Vol. 9, N° 1.
- ✚ **Bréchnignac. F., Deville-cavelin. G. (2002).** Fiche IRSN radionucléide du fer 59 et environnement, direction de l'environnement et de l'intervention. Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- ✚ **Brun G.I., MacDonald R.M. (1980).** Potentially hazardous substances in surface waters, *Bull. Env. Contam. Toxicol*, Vol. 24, pp. 886-893.
- ✚ **Calmon, C. (1974).** Trace heavy metals in water: removal processes by ion-exchange. Chapter 1 in: *Traces of heavy metals in water removal processes and monitoring*. Sabadell, J.E., (ed.) Proceedings of a symposium conducted by the Center for Environmental Studies and the Water Resources Program, Princeton University, in cooperation with the U.S. EPA and the American Institute of Chemical Engineers. (EPA Report No : EPA-902/9-74-001).
- ✚ **Cambier P., Schwartz C., et Van Oort F. (2009).** Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels ; Editions : Quae, 304 pages.
- ✚ **Cardot C. (2010).** Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : Procédés physico-chimiques et biologiques - Cours et problèmes résolus. 2^{ème} Ed. Editeur: Ellipses; 320 pages.
- ✚ **Cardot C., Gilles A. (2013).** Analyse des eaux : Réglementation, analyses volumétriques et spectrophotométriques, statistiques - Cours et exercices corrigés. Editeur : Ellipses ; 312 pages.
- ✚ **Casas S. (2005).** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de Doctorat, en Océanologie biologique, Environnement marin. Université du Sud Toulon Var.
- ✚ **Cazenave A., Nerem R.S. (2002).** Redistributing Earth's Mass. *Science* ; Vol. 297, N° 5582, pp. 831-833.

- ✚ **Chabbi F. (2017).** Etude comparative des procédés d'oxydation/désinfection. Avantages et limites d'applicabilité dans le cas d'eaux algériennes. Thèse de doctorat, Département de Génie civil et d'Hydraulique ; Université Mohamed Khider - Biskra.
- ✚ **Chapman D., Kimstach V. (1996).** Selection of water quality variables. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environment monitoring, Chapman edition, 2nd ed. E & FN Spon, London, pp. 59-126.
- ✚ **Cheraitia A. (2014).** Membranes et procédés membranaires. Polycopie de cours pour habilitation universitaire. Département génie des procédés. Université 08 mai 1945 Guelma.
- ✚ **Chéry L. (2006).** Guide technique : Qualité naturelle des eaux souterraines : méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français. Editeur : BRGM. 238 pages.
- ✚ **Cho Y. A., Kim J., Woo H. D., & Kang M. (2013).** Dietary Cadmium Intake and the Risk of Cancer : A Meta-Analysis. PLOS ONE, Vol. 8, N°9, e75087.
- ✚ **Choo K.H., Lee L., & Choi S. J. (2005).** Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment. Journal of Membrane Science. Vol. 267, N° 1 pp. 18-26.
- ✚ **CIRC. (1982).** Some aromatic amines, anthraquinones, nitroso compounds and inorganic fluorides used in drinking water and dental preparations, International Agency for Research on Cancer, (Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, volume 27, 341 pages.
- ✚ **CIRC. (2010).** Rapport biennal 2010-2011 ; Centre international de recherche sur le cancer, Lyon, France ; 226 pages.
- ✚ **Clifford, D. Sorg, T.J. (1986).** Removing dissolved inorganic contaminants from water. Environ. Sci. Technol., Vol. 30, N° 11 : pp. 1072-1080.
- ✚ **Cossart P., Hyber F. (2021).** Le Monde invisible du vivant : Bactéries, archées, levures/champignons, algues, protozoaires et... virus. Editeur : Odile Jacob. 192 pages.
- ✚ **Cotran R.S., Kumar V. & Robbins, S.L. (1990).** Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- ✚ **Cousin S. (1980).** Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris V, France.
- ✚ **Croué J. P. (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 en Sciences appliquées. Université de Poitiers.
- ✚ **Croué J.P., Benedetti M.F., Violleau D., & Leenheer J.A. (2003).** Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. Environmental Science & Technology; Vol. 37, N°2, pp. 328-336.
- ✚ **Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P. & Robens E. (2004).** Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere, Vol. 56, N° 2, pp. 91-106.
- ✚ **David R. L. (2009).** Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 90e éd., 2804 pages.
- ✚ **Delarras C. (2010).** Surveillance sanitaire et microbiologique des eaux. 2e édition. Editeur : Lavoisier ; 588 pages.
- ✚ **Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T. & Arslan G. (2005).** Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. J. Colloid Interf. Sci., Vol. 282, N°1, pp. 20-25.

- ✚ **Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T., et Mbonimpa M. (2006).** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. La revue en sciences de l'environnement, Vol. 7, N°2, pp. 1-19.
- ✚ **Desjardins R. (1999).** Le traitement des eaux. 2^{ème} édition ; Ed. Tec et Doc – Lavoisier ; 304 pages.
- ✚ **Djeddi H., Nacereddine S.K., Keddari D., et Afri-Mehennaoui F.Z. (2018).** Teneurs Des éléments Traces Métalliques Cu, Zn Et Pb Des Sédiments Du Barrage Béni Haroun (Nord-Est De l'Algérie). European Scientific Journal ; Vol.14, N°15, pp. 269-286.
- ✚ **Doggaz A. (2018).** Déferrisation des eaux par procédé d'électrocoagulation : étude des phénomènes physico-chimiques et réactionnels impliqués. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, des Produits et des molécules. Université de Lorraine ; France.
- ✚ **Doré M. (1989).** Chimie des oxydants et traitement des eaux. Ed Lavoisier. Paris; 528 pages.
- ✚ **Dossier B. F., Panais. B, Merlet. N, Cauchi B., et Legube., B. (1994).** Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. Environ. Technol. Vol.15, pp. 901-916.
- ✚ **Dossier B.F., Merlet N., Cauchi B., et Legube B. (1996).** Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable : Corrélations avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. Rev. Sciences de l'eau, Vol.9, N° 1, pp. 115-133.
- ✚ **Duffus J.H. (2002).** Heavy Metal-A Meaningless Term? Pure and Applied Chemistry, Vol.74, pp. 793-807.
- ✚ **Dufresne C. (2000).** Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Volume 4. Editeur : International Labour Organization ; 4838 pages.
- ✚ **Duursma, E., Dawson, R. (1981).** Evolution, composition, interactions and chemistry of organic matter in seawater, Marine organic chemistry.: Amsterdam - Oxford - New York: Ed: Elsevier Oceanography Series; 521pages.
- ✚ **Edeline, F. (1992).** L'épuration physico-chimique des eaux : théorie & technologie. 2e éd., Paris, Edition : Lavoisier, 282 pages.
- ✚ **Edmunds W.M., Guendouz A.H., Mamou A., Moulla A., Shand P., & Zouani K. (2003).** Groundwater evolution in the continental intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia : Trace element and isotopic indicators, Applied geochemistry, Vol.18, pp.805-822.
- ✚ **Edward G.A., Amirtharajah A. (1985).** Removing color caused by humic acids, j. am. Water. Wks. ass., Vol.77, N°3, pp. 50-57.
- ✚ **Edwards M. Benjamin M.M. (1989).** Adsorptive filtration using coated sand : A new approach for treatment of metal-bearing wastes. Res. J. Water Pollut. Control Fed., Vol.61, N°9, pp. 1523-1533.
- ✚ **Edzwald J.K., Boak J.W., & Haff J.D. (1977).** Polymer coagulation of humic acid waters. Journal of the Environmental Engineering, Division.Vol. 103, N° 6, pp. 989-1000.
- ✚ **Elmanira I. (2022).** Intoxications aux éléments traces métalliques et concept du profil métallique. Thèse de Doctorat en Pharmacie. Université Mohammed V de Rabat ; Maroc.
- ✚ **Ennassef K., Persin M., & Durand G. (1989).** Etude par ultrafiltration de la complexation des cations argent (I) et de cuivre (II) par des macroligands oligomères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation, Analisis, Vol.17, N°10, pp. 565-575.
- ✚ **ENOF (2005).** Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaganem (M'zila). Laboratoire de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux (ENOF), Algérie.
- ✚ **EUROGIP. (2010).** Cancres d'origine professionnelle : quelle reconnaissance en Europe ? : Rapport d'enquête. Réf. Eurogip - 49/F ; 51 pages.

- ✚ **Euzen A., Jeandel C., et Mosseri R. (2015).** L'eau à découvert. **Editeur :** CNRS Editions ; 365 pages.
- ✚ **Ezziane S. (2007).** Traitement des eaux de rejet de l'unité CERAMIT (TENES), Mémoire de Magister, Département de génie des procédés, Université Hassiba Ben Bouali, Chlef.
- ✚ **Fergusson, J.E. (1990).** The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Ed : Pergamon Press, Oxford, 614 pages.
- ✚ **Fernandez C.C. (2006).** Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux-. Thèse de doctorat en Environnement et agronomie. Institut National d'Agronomie Paris-Grignon ; France.
- ✚ **Fiala M., Cahet G., Jacques G., Neveux J., et Panouse M. (1976).** Fertilisation de communautés phytoplanctoniques. I. cas d'un milieu oligotrophe : Méditerranée nord-occidentale, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, Vol. 24, N° 2, pp. 151-163.
- ✚ **Fiessinger F. (1976).** La coagulation : errements anciens et connaissances nouvelles. *TSM l'eau*, Vol.71, N°4, pp. 147-162.
- ✚ **Fiessinger, F. (1980).** Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, *Journées Informations Eaux*, Tome 1, Poitiers. France.
- ✚ **Fischer G., Gersonde R., & Wefer G. (2002).** Organic carbon, biogenic silica and diatom fluxes in the marginal winter sea-ice zone and in the Polar Front Region: interannual variations and differences in composition, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Vol.49, N°9, pp. 1721-1745.
- ✚ **Fourest E. (1993).** Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat en Biologie de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France.
- ✚ **Gabaldon C, Marzal P, Ferrer J, & Seco A (1996).** Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon, *Wat. Res.*, Vo.30, N°12, pp. 3050-3060.
- ✚ **Garnier C. (2004).** Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles. Thèse de Doctorat en chimie ; Université de Sud Toulon Var, France, 207 pages.
- ✚ **Gassama N. (2021).** Géochimie des eaux continentales – Milieux naturels et anthropisés. Editions Ellipses ; 312 pages.
- ✚ **Gerard E. (2000).** Caractérisation du cadmium phytodisponible des sols par des méthodes isotopiques. Thèse de Doctorat en Sciences Agronomiques. Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, France.
- ✚ **Ghecham F. Z. (2019).** Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Ghosh D., Solanki H., & Purkait M K. (2008).** Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Indian Journal of Hazardous Materials*, Vol.155, N°1, pp. 135–143.
- ✚ **Gilli E., Mangan C., et Mudry J. (2021).** Hydrogéologie : Objets, méthodes, applications. 5^e édition. Dunod ; 384 pages.
- ✚ **Godin P. M., Feinberg M. H. & Ducauze C.J. (1985).** Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources. *Environmental pollution*, Vol.10, pp. 97-114.
- ✚ **Gossart P. (2001).** Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécules modèles, thèse Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, France.

- ✚ **Goyer R.A. (1990).** Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*, Vol.89, pp 101-105.
- ✚ **Goyer R.A. Clarkson, T.W. (2001).** Toxic Effects of Metals. In: Klaasen, C.D., Ed., Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, 861-867.
- ✚ **Graindorge J. (2021).** Guide des analyses de la qualité de l'eau. Editeur : territorial éditions ; 358 pages.
- ✚ **Greenland D.J. (1971).** Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Science*, Vol. 111, N°1, pp. 34-41.
- ✚ **Greve P. A., Wegman R. C. C. (1975).** Determination and occurrence of aromatic amines and their derivatives in Dutch surface waters. *Schriftenr. Ver. Wasser-, Boden-, Luftlvh. (Berlin)*, Vol.46, pp. 59-80.
- ✚ **Grimsrud T.K., Berge S.R., Martinsena J.I., & Andersena A. (2003).** Lung cancer incidence among Norwegian nickel-refinery workers 1953–2000. *J. Environ. Monit*, Vol.5, N°2, pp. 190–197.
- ✚ **Gruau G., Birgand F. (2005).** Etat des connaissances sur les mécanismes et les facteurs contrôlant la teneur en MO des rivières. Cas de la Bretagne, Journées Formation Matière organique, CEMAGREF/CNRS, Rennes, 20 Octobre.
- ✚ **Gueddah D. (2003).** Evaluation de la pollution industrielle dans la région de Skikda, Mémoire de Magister en Sciences de la Mer ; Université Badji Mokhtar – Annaba, Algérie.
- ✚ **Guergazi S., Achour S. (2005).** Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'alimentation de la ville de Biskra. *Pratique de la chloration. Larhyss Journal*, N° 04, pp.119-127.
- ✚ **Guergazi S., Amimeur D., et Achour S. (2013).** Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite. *Larhyss Journal*, N°13, pp. 125-137.
- ✚ **Guesbaya N, Achour S. (1998).** Influence de la minéralisation sur le pourcentage d'élimination des SH par floculation, 3^{ème} Séminaire National sur l'hydraulique, Biskra.
- ✚ **Guesbaya N. (1998).** Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Thèse de Magister en Hydraulique. Université de Biskra.
- ✚ **Gupta N., Kumar Y.K., Vinit K., Sandeep K., Chadd R.P., & Kumar A. (2019).** Trace elements in soil-vegetables interface: Translocation, bioaccumulation, toxicity and amelioration - A review. *Science of the Total Environment* ; Vol. 651, Part 2, pp. 2927-2942
- ✚ **Hacini L. (2016).** Incidence de la coagulation-floculation sur l'élimination de la matière organique aromatique en présence de sels calciques, sulfates et phosphates. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Hafyana S. (2020).** Elimination du carbone organique total (COT) de l'eau de lessive en modifiant des pommes de pin de la famille des Cupressaceae. Thèse de doctorat ; école de technologie supérieure, université du Québec.
- ✚ **Hall E.S., Packham R.F. (1965).** Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, Vol.57, N°9, pp. 1149-1166.
- ✚ **Hamaidi M.S., Chergui F. (2014).** Physico-chemical Quality of Boreholes Water Used as à Source of Public Supply in Arib (Ain Defla-Algeria), *European Academic Research*, Vol.2, N°1, pp.5379-5392.
- ✚ **Hamzaoui S. (2017).** Effet des paramètres réactionnels sur l'élimination de la tyrosine et de l'histidine en présence des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Hashim K S, Shaw A, Al khaddar R, Pedrola M O, & Phipps D. (2017).** Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of Environmental Management*, Vol.189, pp. 98-108.

- ✚ **Hasley C., Leclerc H. (1993).** Microbiologie des Eaux d'Alimentation. Ed. Tec.et Doc. Lavoisier, Paris. 496 pages.
- ✚ **Haugen D. A., Peak M. J., Suhbler K. M., & Stamoudis V. C. (1982).** Isolation of mutagenic aromatic amines from a coal conversion oil by cation exchange chromatography. *Anal. Chem.*, Vol.54, pp. 32-37.
- ✚ **Hayase K., Tsubota H. (1984).** reversed-phase liquid-chromatography of molecular- weight fractionated sedimentary fulvic-acid. *Journal of Chromatography* Vol.295, pp. 530-532.
- ✚ **Hecini L, Achour S. (2010).** Elimination du pyrogallol et du phloroglucinol par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation, *Larhyss Journal*, N°08, pp. 139-148.
- ✚ **Hecini L, Achour S. (2017).** Essais et mécanismes de floculation de la phénylalanine et du catéchol en présence du sulfate d'aluminium, *Larhyss Journal*, N°29, pp. 341-354.
- ✚ **Hecini L. (2016).** Incidence de la coagulation-floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique en présence de sels calciques sulfatés et phosphatés. Thèse de doctorat en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- ✚ **Hecini L., Achour S. (2008).** Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *Larhyss Journal*, N°07, 47-57.
- ✚ **Hecini L., Achour S. (2014).** Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et effet de sels de calcium et de magnésium » *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 27, N° 3, 2014, pp. 271-280.
- ✚ **Heidmann I., Calmano W. (2008).** Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solution by aluminium electocoagulation, *journal of hazarous materials* Vol.152, pp. 934-941.
- ✚ **Hek H.D., Stol R., & Bruyn P.D. (1978).** Hydrolysis precipitation studies of Al (III) solutions 3. The role of sulfate ions, *J. Col. Int. Science*, Vol.64, N°1, pp. 72-89.
- ✚ **Hem J.D (1972) :** Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Am.* Vol.83, pp. 443-450.
- ✚ **Hewahy M., Jahin H., & Hasham, A. (2018).** Removal of iron from water using hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Science ;* Vol.41, N°1, pp. 1-17.
- ✚ **Höll W.H., Bartosch C., Zhao X., & He S. (2002).** Elimination of trace heavy metals from drinking water by means of weakly basic anion exchangers. *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*, Vol.51, N°3, pp. 165-172.
- ✚ **Huang C., Shiu H. (1996).** Interactions between alum and organics in coagulation. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects.* Vol.113, pp. 155-163.
- ✚ **Hullet D.A. (1979).** The characterization of biologically important acids in the upper Mississippi River, Master's thesis, Univ. of Minnesota.
- ✚ **Hullet D.A., Eisenreich S.J. (1979).** Determination of free and bound fatty acids in river water by HPLC, *Anal. Chem.*, Vol.51, pp. 1953-1960.
- ✚ **Hundt T.R., O'melia C.R. (1988).** Aluminum fulvic acid interaction-Mechanism and application, *j. am. Water. Wks. ass.*, Vol.80, N°4, pp.176-186.
- ✚ **Ichcho S., Azzou A., Hannache H., Ezzine M., Khouya E., & Nedjmeddine A. (2002).** Préparation et application de nouveaux adsorbants à partir de schistes bitumineux marocains de Timahdit dans le traitement des eaux. WATMED, Colloque international sur l'eau dans le bassin méditerranéen : Ressources et développement Durable, 10-13 Octobre, Monastir, Tunisie.

- ✚ **Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y-H., & Choi K. (2002).** Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, Vol. 36, N°4, pp.859-870.
- ✚ **Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., & Kim, Y.H. (2001).** Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Research*; Vol.35, pp.4019-4028.
- ✚ **Imbernon E. (2003).** Estimation du nombre de cas de certains cancers attribuables à des facteurs professionnels en France ; Département santé travail de l'institut de veille sanitaire. Editeur : Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire ; France.
- ✚ **INRS (2022).** Aniline- Fiche toxicologique N°19, Base de données de Fiches Toxicologiques, 6^{ème} Edition, Institut National de Recherche et Sécurité, France, 13 pages.
- ✚ **Ishiwatari, Y., Honda, C., Kawashima, I., Nakamura S., Hirano H., Mori S., Fujiwara T., Hayashi H., & Chino M. (1995).** Thioredoxin h is one of the major proteins in rice phloem sap. *Planta* Vol.195, pp.456–463.
- ✚ **Jambor J.L., Nordstrom D.K., & Alpers C.N. (2000).** Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* ; Vol.40, N°1, pp.303-350.
- ✚ **Jancic S. A., Stosic B. Z. (2014).** Chapter Fourteen - Cadmium Effects on the Thyroid Gland. *Endocrine Disrupters*, Vol.94, pp.391–425.
- ✚ **Janssen C.R., D G Heijerick, De Schamphelaere K.A. C, & Allen H.E, (2003).** Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International*, Vol.28, N° 8, pp.793-800. Elsevier.
- ✚ **Jarret M., Cavelier C., & Ducauze C. (1986).** Caractérisation de la matière organique dissoute présente dans les eaux en cours d'affinage : Influence des traitements appliqués et du climat. *Water Research- Elsevier*, Vol. 20, N° 12, pp.1477-1488.
- ✚ **Jeckel M.R. (1985).** Removal of humic substances In ground water treatment. *wat. supply.*, Vol.3, pp.61-66.
- ✚ **Jeckel M.R. (1986).** Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. *Water Research*. Vol.20, N° 12, pp.1535-1542.
- ✚ **JORADP. (2014).** Journal Officiel De La République Algérienne Démocratique et Populaire N°13. Décret exécutif n°14-96 du 4 mars 2014, relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- ✚ **Joubert A. (2006).** Étude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère. Rapport de fin de première année de thèse. Université Henri Poincaré Nancy, France.
- ✚ **Julien F. (1994).** Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, Université de Poitiers, Thèse Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, France.
- ✚ **Julien F., Gueroux B., et Mazet M. (1994).** Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.* Vol.28, N°12, pp.2567-2574.
- ✚ **Juste C. (1995).** Les micropolluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines, Guides et cahier techniques, INRA, France ; 210 pages.
- ✚ **Kemmer F. N. (1984).** Manuel de l'eau. Ed. Technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- ✚ **Kettab A. (1992).** Traitement des eaux, Editeur : O.P.U Alger ; 151 pages.
- ✚ **Kheliel O. (2018).** Les nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra et possibilités de traitement. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.

- ✚ **Khelili H. (2016).** Effet des interactions chlore /coagulant aluminique sur la réactivité d'acides organiques aromatiques. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Khelili H., Mellaoui W. (2000).** Effets synergiques d'éléments minéraux au cours de la floculation de la matière organique. Mémoire d'ingénieur en hydraulique. Université de Biskra.
- ✚ **Kim J.S., Chian E.S.K., Saunders F.M., Perdue E.M., & Giabbai M.F. (1989).** Characteristics of humic substances and their removal behavior in treatment in - "Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants", Ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington, chap. 29, pp.472-497.
- ✚ **Koby M., Gebologlu U., Ulu F., Oncel F., & Demirbas E. (2011).** Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochemica Acta*, Vol.56, N°14, pp.5060-5070.
- ✚ **Kocaoba S.A. (2003).** Behaviour of cadmium (II) ions on cation-exchange resins. *Adsorp. Sci. Tech.*, Vol.21, N°9, pp.831-840.
- ✚ **Kocaoba S.A., Akcin, G. (2005).** Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions. *Desalination*, Vol.180, pp.151-156.
- ✚ **Krou N. J. (2010).** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement ; Université de Toulouse.
- ✚ **Kruithof J.C., Schippers J.C., & Van Dijk J.C. (1994).** Drinking-waters production from surface water in the 1990s, *J. Water SRT-Aqua*, Vol.43, N°2, pp. 47-57.
- ✚ **Kuivinen J., Johnsson H. (1999).** Determination of THM and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gaz-chromatography. *Wat Res.* Vol.33, N°5, pp. 1201-1208.
- ✚ **Kuo S., Lai M. S., & Lin C. W. (2006).** Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils. *Environmental Pollution*, Vol.144, N°3, pp. 918-925.
- ✚ **Kurniawan T A., Chan G Y S., & Lo W H. (2006).** Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 118 pp. 83-98.
- ✚ **L'Hopitault J. Cl., Filippo P., Pommery J., et Thomas P. (1981).** Evolution d'une eau de surface au cours des traitements de potabilisation ; comportement des espèces métalliques au contact des matières humiques, *Journal Francais d'Hydrologie*, Vol. 12, N°1, pp. 7-27.
- ✚ **L'Hopitault J.Cl., Pommery Y. (1982).** The complexing properties of various fractions of humic substances with pesticides and heavy metals. *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 1: pp. 85-92.
- ✚ **Labanowski, J. (2004).** Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau. Université de Limoges. France.
- ✚ **Lakhdari B. (2011).** Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de Magister en Chimie ; Université de Tlemcen.
- ✚ **Lamprea K. (2009).** Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Thèse de Doctorat, en Genie civil. École Centrale de Nantes ; France.
- ✚ **LCPE (1994).** Le cadmium et ses composés, Rapport d'évaluation, (Loi Canadienne sur la protection de l'environnement). Ed : National printers (ottawa) inc. Canada ; 106 pages.
- ✚ **Le Chevallier M.W. (1990).** Coliform regrowth in drinking water : A review *J. AM. Water Works Assoc.*, Vol.82, N°11, pp. 74-86.

- ✚ **Le Cloirec C., El Mghari-tabib M., Morvan J., et 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.
- ✚ **Le cloirec P., (1985).** Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes ; France.
- ✚ **Leenheer J. A., Croué J. P. (2003).** Peer Reviewed : Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. Environmental Science and Technology, Vol. 37, N°1, pp. 18A-26A.
- ✚ **Leenheer J.A. (1981).** comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic-carbon from natural-waters and wastewaters. Environmental Science and Technology, Vol.15, N°5, pp. 578-87.
- ✚ **Lefebvre E. (1990).** Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers.
- ✚ **Lefebvre E., Legube B. (1990).** Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Wat. Res., Vol.24, N°5, pp. 591-606.
- ✚ **Lefebvre E., Legube B. (1993).** Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phénols en solution aqueuse. Wat Res. Vol.27, N°3, pp. 433-447.
- ✚ **Legube B. (1996).** Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire-Bretagne, France.
- ✚ **Legube B. (2021).** Production d'eau potable : filières et procédés de traitement. 2^{ème} édition, Editeur : Dunod 464 pages.
- ✚ **Legube B., Brunet R., Croue J. P., et De Laat J. (1996).** Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique. Editeur : Agence de l'eau Loire-Bretagne, Orléans, 198 pages.
- ✚ **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.
- ✚ **Lemita L., (2022).** Hépto-toxicité mixte par le spinosad et le plomb et effet protecteur des huiles essentielles du fenouil chez le rat wistar. Thèse de Doctorat en toxicologie cellulaire. Université de Tébessa.
- ✚ **Letterman R.D., vanerbrook S.G. (1983).** Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) signification of sulfate ion and pH, Wat. Res., Vol.17, pp. 195-204.
- ✚ **Letterman, R.D, Tabatabaie, M, & Ames R.S.Jr (1979).** The effect of bicarbonate ion concentration on flocculation with Al sulfate, J. Am. Water Wks. Ass., Vol.71, N°8, pp. 467-472.
- ✚ **Lindomar A.P.L., Ferreira H.S., Dos Santos W.N.L., & Sergio L.C. (2007).** Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi element flame atomic absorption spectrometry, vol 87, N°1, pp. 77-80.
- ✚ **Linstedt, K.D., Houck, C.P., & O'Connor, J.T. (1971).** Trace element removals in advanced wastewater treatment processes. Wat. Poll. Control Fed., Vol.43, N°7, pp. 1507-1513.
- ✚ **Lisk D.J. (1972).** Trace metals in soils, plants and animals; J. Advances in Agronomy, Vol. 24, pp. 267-325.
- ✚ **Maccarthy P., Malcolm R.L. (1989).** the nature of commercial humic acids. In book: Aquatic Humic Substances, Chapter 4, pp. 55-63.

- ✚ **Malakootian M, Mansoorian H.J, & Moosazadeh M. (2010).** Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination*, Vol.255, Issues (1-3), pp. 67-71.
- ✚ **Malleval J., Schmiti E., & Bruchet A. (1982).** Composés organiques azotés dans les eaux : Inventaire et évolution dans différentes filières industrielles de production d'eau potable, *Journées Informations Eaux*, Tome 1, Poitiers, 24 pages.
- ✚ **Manuila A. (1981).** Dictionnaire français de médecine et de biologie. Paris, Masson. 866 pages.
- ✚ **Margat J. (2008).** Les eaux souterraines dans le monde. Editeur : BRGM. 44 pages.
- ✚ **Margat J., Ruf T. (2014).** Les eaux souterraines sont-elles éternelles ? 90 clés pour comprendre les eaux souterraines. Editeur : Quae, 152 pages.
- ✚ **Marinussen Mari P.J.C., Van der Zee Sjoerd E.A.T.M., De Haan Frans A.M., Bouwman Lydia M., & Hefting Mariet M. (1997).** Heavy metal (copper, lead, and zinc) accumulation and excretion by the earthworm, *Dendrobaena veneta*. *Journal of Environmental Quality*, Vol.26, N°1, pp. 278-284.
- ✚ **Masmoudi T. (2018).** Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduaux. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Masschelein W. J. (1996).** Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition Cebedoc, Liège, Belgique, 693 pages.
- ✚ **Matar Z. (2012).** Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. Thèse de Doctorat en Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris-Est, France.
- ✚ **Mathieu J., Panico R. (1972).** Mécanismes réactionnels en Chimie Organique. Editeur : HERMANN, 765 pages.
- ✚ **Mazet M.M., Ayele J., et Rigaudie I. (1992).** Elimination des acides humiques contenus dans l'eau par les celluloses greffées. *Wat Res.* Vol.26, N°4, pp. 409-417.
- ✚ **McCarthy M.D., Fogel M., Lee C., Hedges J.I., & Benner R. (2001).** Molecular tracers of organic nitrogen sources in the sea: $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ composition of amino acids in dissolved and particulate organic matter from the Equatorial Pacific. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 221, U525-U525.
- ✚ **McElroy J.A., Shafer M.M., Trentham-Dietz A., Hampton J.M., & Newcomb P.A. (2006).** Cadmium exposure and breast cancer risk. *J Natl Cancer Inst* Vol. 98, N°12 : pp. 869-873.
- ✚ **McKnight D., Thurman E.M., Wershaw R.L., & Hemond, H. (1985).** biogeochemistry of aquatic humic substances in thoreau bog, Concord, Massachusetts. *Ecology* Vol.66, N°4, pp. 1339-1352.
- ✚ **McKnight D.M., Feder G.L., Thurman E.M., & Wershaw J.C. (1983).** Complexation of copper by aquatic humic substances from different environments. *The science of Total Environment*, Vol.28, Issues (1-3), pp. 65-76.
- ✚ **Mehellou A. (2015).** Elimination des métaux lourds par électrodialyse associée à l'échange d'ions. Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle (LMD) en Chimie Analytique et Environnement, Université Badji Mokhtar Annaba.
- ✚ **Mettler S, Wolthers M, Charlet L, & Gunten U.V. (2009).** Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.73, N° 7, pp. 1826-1840.
- ✚ **Meunier Alain, (2002).** Argiles. Edition : Scientifiques Gordon Breach, 434 pages.
- ✚ **Milenkovic N., Damjanovic M., & Ristic M. (2005).** Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol°14, N°6, pp. 781-787.

- ✚ **Miquel M.G. (2001)**. Rapport sur Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- ✚ **Mohammedi R. (1999)**. Détermination de lois stœchiométriques dose de coagulant-substances humiques en milieux minéralisés. Mémoire d'ingénieur en hydraulique. Université de Biskra.
- ✚ **Morita H., Nakamura H., & Mimura S. (1974)**. Phtallic acid ester in water, *Water. Res.*, Vol. 8, pp. 781-792.
- ✚ **Morris, J.C. (1975)**. Formation of halogenated organics by chlorination of water supplies, A Review. Volume 1. Ed : Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 54 pages
- ✚ **Morrow, H. (2010)**. "Cadmium and Cadmium Alloys". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 36 pages.
- ✚ **Nadji.D. (1998)**. Colmatage d'un milieu modèle par une suspension d'argile : application au colmatage des chaussées poreuses', *Matériaux et structures* ; Thèse de doctorat en Sciences appliquées. Ecole nationale des Ponts et Chaussées, France.
- ✚ **Naiya T. K., Bhattacharya A. K., & Das S. K. (2009)**. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 333, N° 1, pp. 14–26.
- ✚ **Najm I., Romero O., Gallagher B., DeHaan M., & Busch C. (2017)**. Removal of heavy metals to ultra-low levels with conventional treatment technologies : A bench scale study. *Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference and Exposition, June 11–14, 2017, Philadelphia, Pennsylvania*. American Water Works Association, Denver, Colorado.
- ✚ **Neurath G., Duenger M., Pein F., Ambrosius D., & Schreiber O., (1977)**. Primary and secondary amities in the human environment. *Food and Cosmetics Toxicology*, Vol.15, N°4, pp. 275-82.
- ✚ **Niebær E. Richardson D.H.S. (1980)**. The replacement of the non-descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, Vol.1, pp. 3-26.
- ✚ **Nightingale Jr. E. R. (1959)**. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.63, N°9, pp. 1381-1387.
- ✚ **Norwood D.L., Christamm R.F. (1987)**. Structural characterization of aquatic humic material phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolation aquatic fulvic acid, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.21, N°8, pp. 791-798.
- ✚ **Norwood D.L., Thomson G.P. (1985)**. By-products of chlorination specific compounds and their relationship to total organic halogen. In Book « Safe Drinking Water ». Edited By Rip G. Rice, 292 Pages.
- ✚ **OFEV. (2010)**. Méthodes d'analyse et d'appréciation des cours d'eau : analyses physico-chimiques, nutriments. Editeur : OFEV, (Office Fédéral de l'Environnement Suisse), 44 pages.
- ✚ **Oliver B.G., Cosgrove E.G. (1975)**. Metal concentrations in the sewage, effluents and sludge's of some southern Ontario wastewater treatment plants. *Environ. Lett*, Vol.9, N°1, pp. 75-90.
- ✚ **Olivier A. (2015)**. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Editeur : Lavoisier, 448 pages.
- ✚ **OMS. (2004)**. Guidelines for drinking-water quality, 3rd Ed, Volume. 1, Recommendation World Health Organization, Geneva, 542 P.
- ✚ **OMS. (2011)**. Cadmium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- ✚ **OMS. (2017)**. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum Switzerland ; 631 pages.

- ✚ **OMS/UNEP. (1989).** GEMS - Global fresh water quality, Published on behalf of the World Health Organization/United Nations Environment Programme, Oxford, Blackwell Reference, p 104.
- ✚ **Othmer K. (2004).** Encyclopaedia of chemical Technology., Ed. Wiley Blackwell; 5th edition, pages 22950.
- ✚ **Ouakouak A. (2017).** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Ouali. M. (2001).** Traitement des eaux, Ed office des publications universitaires, Alger ; 156 pages.
- ✚ **Ouanoughi S. (2004).** Possibilités d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium, Mémoire de Magister en hydraulique. Université de Biskra.
- ✚ **Ouanoughi S., Youcef L., et Achour S. (2004).** L'élimination de cadmium par précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium et l'effet de la minéralisation totale. Colloque international Terre et Eau, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba, Algérie.
- ✚ **Pang, F.M., Teng, S.P., Teng, T.T., & Omar, A.K.M. (2009).** Heavy Metals Removal by Hydroxide Precipitation and Coagulation-Flocculation Methods from Aqueous Solutions. Water Quality Research Journal, Vol.44, N°2, pp. 174–182.
- ✚ **Pehlivan E. Altun T. (2006).** The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. J. Hazard. Mater., Vol.134, N°(1-3): pp. 149-156.
- ✚ **Pernet-Coudrier B. (2008).** Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : Cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Thèse de Doctorat. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, France.
- ✚ **Pernet-Coudrier B., Varrault G., Saad M., Croué J.P., Dignac M.F., & Mouchel J.M. (2011).** Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. Biogeochemistry Vol.106, N° 1, pp. 89-106.
- ✚ **Petit J., Roire J., & Valot H. (2005).** Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer. Tome 1. Editeur : Puteaux : EREC Ed, 487 pages.
- ✚ **Piccolo A., Stevenson F.J. (1982).** infrared-spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. Geoderma, Vol.27, N°3, pp195-208.
- ✚ **Pichard, A. (2006).** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Nickel et ses dérivés. INERIS, 71 pages.
- ✚ **Pillet S. (2001).** Evaluation du risque immuotoxicologique lié à l'exposition au cadmium chez les phoques gris, Thèse de doctorat, Université de Liège, France ; 334 pages.
- ✚ **Plumlee G.S. Ziegler T.L. (2003).** The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. Chapter 7 : B.S. Lollar (Ed.). Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- ✚ **Pommery J., Ebenga J.P., Palavit G., & Erb F. (1988).** Etude de la complexation du cadmium par un acide humique de référence. Wat Res. Vol.22, N°2, pp. 185-189.
- ✚ **Potelon J. L., Zysman K. (1998).** Le guide des analyses de l'eau potable, Edition : La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France, 253 pages.
- ✚ **Proust N, Picot A. (2019).** Toxicologie de l'arsenic et de ses composés : importance de la spéciation. J. EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement [Article 16-002-A-30]; Vol, N°0(0):pp. 1-21
- ✚ **Quevauviller P., Vargas E. (2017).** Protection des eaux souterraines - Cadre technique de la législation européenne. In « Analyses dans l'environnement : eau et air » Edition : Techniques de l'ingénieur, Paris, France.

- ✚ **Rabasso N. (2020)**. Chimie organique : Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques. 3^e édition. Editeur : De Boeck Supérieur, 704 pages.
- ✚ **Radau R. (1874)**. « Les nouvelles couleurs dérivées du goudron de houille », Revue des Deux Mondes 3^e période, tome 4, pp. 892-916.
- ✚ **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.
- ✚ **Randtke S.J., Jespen C.P. (1982)**. Chemical pre-treatment for activated carbon adsorption, JAWWA., Vol. 73, N° 8, pp. 411-419.
- ✚ **Renaud C., Le Cloirec P., Blanchard G., et Martin G. (1980)**. Possibilité d'élimination de cations toxiques dans les eaux au moyen de clinoptilolite, TSM L'Eau, Vol.75, N°6, pp. 259 – 264.
- ✚ **Rezeg A. (2010)**. Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Rezeg A., Achour S. (2009)**. Mécanismes d'élimination d'acides organiques aromatiques par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation. Courrier du Savoir ; N°09, pp. 25-31.
- ✚ **Rezeg A. (2004)**. Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Thèse de Magister en sciences hydrauliques. Université de Biskra.
- ✚ **Rezini C. (2020)**. Dépollution des eaux usées des métaux lourds par un ligand de synthèse. Thèse de Doctorat en chimie, Université de Tlemcen.
- ✚ **Rigaud J. (1998)**. Traitements de surfaces. Epuration des eaux. Lyon, SITS ; 287 pages.
- ✚ **Rodier J., Legube B., et Merlet N. (2016)**. L'analyse de l'eau. 10^{ème} édition, Ed Dunod. Paris ; 1824 pages.
- ✚ **Rook J.J. (1974)**. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, J, water, Treat, Exam., Vol.23, pp. 234-243.
- ✚ **Roussary A. (2013)**. De l'eau potable au robinet ? : Santé, environnement et action publique. Editeur : Editions L'Harmattan ; 418 pages.
- ✚ **Ruiti M., Ben thayer B. (2015)**. Elimination du fer par procédés d'oxydation et d'adsorption sur charbon de pin d'alep. International Journal of Innovation and Applied Studies; Vol.10, N° 2, pp. 694-700.
- ✚ **Ruthven D.M. (1984)**. Principles of adsorption and adsorption processes, Ed: John Wiley & Sons, New York, 464 pages.
- ✚ **Salomon J. N. (2003)**. « Danger pollutions ! ». Editeur : Presses Univ de Bordeaux, 169 pages.
- ✚ **Salvarredy M. M. A. (2008)**. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat en Sciences de la Terre et Environnement, Université de Toulouse, France.
- ✚ **Sancey B., Crini G. (2012)**. Décontamination des effluents de traitement de surface par oxydation/bioadsorption sur cyclodextrine, In : « Innovations technologiques », Editions Techniques de l'Ingénieur, Paris, France.
- ✚ **Santé Canada. (2019)**. Le cadmium dans l'eau potable. Document technique pour consultation publique ; Santé Canada, Ottawa, Ontario, 47 pages.
- ✚ **Seigneur C. (2018)**. Pollution atmosphérique. Concepts, théorie et applications - Edition Belin, 384 pages.

- ✚ **Sekiou F. (2013)**. Modélisation de l'efficacité de la floculation : Effets des caractéristiques de la phase solide et des paramètres opératoires. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université Mohamed Khider – Biskra.
- ✚ **Semerjian L., Ayoub G.M., & El-Fadel M. (2003)**. High pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment, *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, N° 2, pp. 389-403.
- ✚ **Semmens M.J, Ayers K. (1985)**. Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, *Water, Journal AWWA*, Vol. 77, N° 5, pp. 79-84.
- ✚ **Semmens M.J. (1979)**. Organics removal by coagulation : A review and Research needs, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, Vol.71, N°10, pp. 588-603.
- ✚ **Sharma S.K. (2001)**. Adsorptive iron removal from groundwater. Thèse de doctorat, International Institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental ; Wageningen University, The Netherlands.
- ✚ **Shuker L. K. (1987)**. The Health Effects of Aromatic Amines: A Review. Editeur : The Centre, 134 pages.
- ✚ **SNHF, (1868)**. Eaux naturelles, leur composition et leurs effets au point de vue de l'alimentation, de l'hygiène, de l'agriculture, de la pisciculture et de l'industrie manufacturière. (Société nationale d'horticulture de France). Editeur : Veuve Bouchard-Huzard.
- ✚ **Soltan N.E., Rashed M.N. (2002)**. Groundwater chemistry at the sides of lake Nasser (Egypte), *Proceedings of International Workshop, Watmed, Monastir, 10-13, October, Tunisia*.
- ✚ **Sorg T.J., Csanady M., & Logsdon G.S. (1978)**. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics —3. *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.70, N°12, pp. 680-691.
- ✚ **Stanley E. M. (2022)**. 'Environmental Chemistry. 11 editions; Editeur: Crc Press, New York. 764 pages.
- ✚ **Sullivan J.H., Singley J.E. (1968)**. Reactions of Metal Ions in Dilute Aqueous Solution : Hydrolysis of Aluminium, *Jour. AWWA*, N° 60, N°11, pp.1280-1287.
- ✚ **Swaim P., Busch C., & De Haan M. (2017)**. Removal of heavy metals to ultra-low levels with conventional treatment technologies : Pilot scale demonstration. *Proceedings of the American Water Works Association Annual Conference and Exposition, June 11–14, 2017, Philadelphia, Pennsylvania*. American Water Works Association, Denver, Colorado.
- ✚ **Swarnalatha K., Nair A.G. (2017)**. Assessment of sediment quality of a tropical lake using sediment quality standards. *Lakes and Reservoirs : Research and Management*. Vol. 22, N° 1, pp. 65-73.
- ✚ **Takanashi H., Urano K., Hirata M., et Ohgaki S. (2001)**. Method for measuring mutagen formation potential on chlorination as a new water quality index. *Wat Res*, Vol.35, N°7, pp. 1627-1634.
- ✚ **Tardat-Henry M. (1992)**. *Chimie des eaux*. Ed le Griffon d'argile Inc. Québec, 538 pages.
- ✚ **Thébault 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.H., Malcom R.L. (1983)**. Structural study of humic substances: new approaches and methods, in aquatic and terrestrial humic materials. Ed. By CHRISTMUN R.F, and GJESSING E.T., *Ann Arbor Science Publishers*, chapitre 1, 1-23.
- ✚ **Thurman E.M. (1985)**. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, Netherlands, 497 pages.
- ✚ **Thurman E.M., Malcolm R.L. (1981)**. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, Vol.15, N°4, pp. 463-466.

- ✚ **Timourian H., Felton J.S., Stuermer D.H., Healy S., Berry P., Tompkins M., flattaglia G., Hatch F.T., Thompson L. H., Carrano A. V., Minker J., & Salazar. E. (1982).** Mutagenic and toxic activity of environmental effluents from underground coal gasification experiments. *J. Toxicol. Environ. Health*, Vol. 9, Issue (5-6), pp. 975-994.
- ✚ **Tizaoui K. (2019).** Elimination des métaux lourds par une argile Marneuse : Application aux traitements des lixiviats des déchets urbains "CET de Saf-Saf ". Thèse de Doctorat en chimie, Université de Tlemcen.
- ✚ **Tomsič G., Goljat L., Budasheva H., Korte D., & Bratkič A.F.M. (2019).** Determination of Iron in Environmental Water Samples by FIA-TLS. *Acta Chimica Slovenica* ; Vol.66, N°4, pp. 814-820.
- ✚ **USEPA. (1977).** Manual of treatment techniques for meeting the interim primary drinking water regulations. Municipal Environmental Research Laboratory, Water Supply Research Division, Office of research and Development, Cincinnati, Ohio, 79 pages.
- ✚ **USEPA. (1998).** Small system compliance technology list for the non-microbial contaminants regulated before 1996. Report No. EPA 815-R-98-002. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 58 pages.
- ✚ **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.*, Vol. 24, N° 12, pp. 1527-1535.
- ✚ **Van Breemen A.N., et al. (1979).** The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat Res.* Vol. 13, N° 8, pp. 771-780.
- ✚ **Van Breemen A.N., Nieuwstad T.J., & Van Der Meent-Olieman G.C. (1979).** The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, Vol. 13, N° 8, pp. 771-780.
- ✚ **Vasudevan S., Jeganathan J., Lakshmi J., & Sozhan G. (2009 a).** Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 26, N°4 pp. 1058-1064.
- ✚ **Vasudevan S., Jothinathan J., Lakshmi J., & Sozhan G. (2009 b).** Studies on the Removal of Iron from Drinking Water by Electrocoagulation. *Clean* Vol. 37, N° 1, pp. 45 – 51.
- ✚ **Violleau D. (1999).** Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre. Thèse de doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Poitiers, France.
- ✚ **Wais-Mossa M.T, Mazet M (1991).** Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floes d'hydroxydes de fer préformés, *Environmental technology*, Vol-12, pp. 725-730.
- ✚ **Wegglar K., McLaughlin M.J., & Graham R.D. (2004).** Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. *J. Environ. Qual.* Vol. 33, pp. 496-504.
- ✚ **Whitehouse J.D. (1967).** A study of the removal of pesticides from water-These, University of Kentucky, Water Resources Institute, Research Report No.8. Lexington U.S.A.
- ✚ **Wurtz C.A. (1876).** Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Editeur : Hachette, 84 pages.
- ✚ **Yang C., Wang D., Tang Q., & MacRae J.Y. (2019).** Removal of aniline from water by an Fe(II)-nano-Fe₃O₄@PAC heterogeneous catalyst in a Fenton-like process. *Environmental Technology*, vol.42, N°4, pp. 545-557.
- ✚ **Yebdri L., Hadji F., Benaabidate L., & Dahmani B. (2010).** Groundwater physico-chemical characteristics of Bredeah area Plain (Oran area, Northwest Algeria). *J. Black Sea/Mediterranean Environment*, Vol. 16, N°2, pp.157-166.

- ✚ **Youcef L. (2006).** Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés physico-chimiques de précipitation et d'adsorption. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- ✚ **Zaccai, E. (2019).** Deux degrés : Les sociétés face au changement climatique. 1^{ère} édition. Ed Les Presses de Sciences Po. Paris, 276 pages.
- ✚ **Zebbiche Y., Bourega Y.I., Boulkaboul Y.I., Djemil S., et Achouri M.Y. (2022).** Évaluation de l'exposition professionnelle au mercure dans les cabinets et cliniques dentaires à Alger. J. Toxicologie Analytique et Clinique, Vol 34, N° 4, pp. 229-237.
- ✚ **Zhao X., Höll W.H., Yun G. (2002).** Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water. Water Res., Vol.36, N°4, pp. 851-858.
- ✚ **Zongo I., Lecherc I.P, Maiga H.A., Wéthé J., & Lopicque F. (2009).** Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation : comparison of aluminium and iron electrodes, separation and purification technology, Vol.66, pp. 159-166.

Sites.

- ✚ **Degrémont. (2016).** Mémento Degrémont de suéz. Edition digitale.
<https://www.suezwaterhandbook.fr/>
- ✚ **FAO. (2016).** AQUASTAT - Système d'information mondial de la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture) sur les ressources en eau et la gestion de l'eau agricole.
<https://www.fao.org/aquastat/fr/>