

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الهندسة المدنية والري
2013/المرجع:

Ref :

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

**Elimination de la matière organique naturelle dans
une filière conventionnelle de potabilisation
d'eaux de surface.**

Présenté par : **HARRAT Nabil**

Soutenue publiquement le

Devant le jury composé de :

Dr. DJABRI LARBI d'Annaba	Professeur.	Président	Université
Dr. ACHOUR SAMIA	Professeur.	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. CHAFFAI HICHEM	Professeur.	Examineur	Université d'Annaba
Dr. GUERGAZI SAADIA	Maitre de	Examineur	Université de Biskra Conférence A.

Dédicaces

A tous ceux qui me sont chers :

A mes chers, père et mère, qui sans eux rien n'aurait pu
être fait,

A ma très chère épouse pour son aide et ses
encouragements,

A mon petit soleil qui éclaire ma vie ; Yahya Saïd,

A mes chers sœurs et frères,

A mes belles sœurs et mes beaux frères,

Aux fleures de notre vie ; Jouhaina, Ayman, Maysoun,
Hazar, Mouncif, Zakaria, et le petit Hani,

A tous mes amis.

Nabil

Remerciements

C'est pour moi un grand honneur et un réel plaisir de rendre hommage, témoigner ma profonde reconnaissance et formuler des remerciements aux personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont apporté leur soutien et contribué à finaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de recherche en hydraulique de surface et souterraine LARHYSS à l'université de Biskra.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame ACHOUR Samia, Professeur à l'université de Biskra et responsable de l'équipe Qualité et Traitement des eaux au laboratoire LARHYSS, pour avoir accepté de me diriger tout au long de ce travail. Je lui témoigne ma profonde reconnaissance pour la disponibilité, la patience et la bienveillance dont elle a fait preuve, ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordé et le soutien qu'elle m'a apporté au cours de mes recherches.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur DJABRI Larbi, Professeur à l'université d'Annaba, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Il m'est agréable de remercier Monsieur CHAFFAI Hicham, Maître de Conférences à l'université d'Annaba pour l'intérêt qu'il a manifesté à ce travail et pour sa présence en tant qu'examinateur.

Mes remerciements s'adressent également à Madame GUERGAZI Saâdia, Maître de Conférences à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'elle a manifestée à ce travail et pour sa présence en tant qu'examinatrice.

Mes sincères remerciements vont aux membres de l'équipe Qualité et Traitement des eaux du laboratoire LARHYSS pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont témoignés, en particulier Madame le Professeur YUCEF Leila.

Et enfin J'exprime ma reconnaissance au Professeur Bachir ACHOUR pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire pendant ces années de recherche.

SOMMAIRE

RESUME.....	01
ABSTRACT.....	02
ملخص.....	03
INTRODUCTION GENERALE	04

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : CATEGORIES ET CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELE (MON)

I.1. Introduction.....	08
I.2. La matière organique dans les eaux de surface.....	08
I.2.1. Origines des matières organiques dans les eaux de surface	10
I.2.2. Formes des matières organiques dans les eaux de surface.....	12
I.2.3. Catégories de la matière organique naturelle.....	13
I.2.3.1. Substances humiques	14
I.2.3.2. Substances non humiques.....	19
I.2.4. Propriétés de la matière organique naturelle.....	22
I.2.5. Caractérisation de la matière organique naturelle.....	23
I.3. Présence de la matière organique naturelle dans les eaux de surface.....	24
I.3.1. Dans le monde	24
I.3.2. En Algérie	27
I.4. Conclusion.....	29

CHAPITRE II : REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DANS L'EAU

II.1. Introduction.....	32
II.2. Interaction de la matière organique naturelle avec les constituants minéraux et organiques de l'eau.....	32
II.2.1. Interaction de la matière organique naturelle avec les métaux dans la nature.....	32
II.2.2. Interaction de la matière organique naturelle avec les composés organiques.....	35
II.3. Interactions de la matière organique naturelle avec les réactifs de traitement des eaux...37	
II.3.1. Interaction de la matière organique naturelle avec les métaux de coagulants.....	37

II.3.2. Interactions de la matière organique naturelle avec les oxydants.....	42
II.4. Conclusion.....	44

**CHAPITRE III : EFFET DE TRAITEMENTS CLASSIQUES DE POTABILISATION
SUR LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE**

III.1. Introduction.....	47
III.2. Procédés de potabilisation des eaux de surface.....	47
III.2.1. Description générale d'une chaîne classique de traitement d'eaux de surface.....	47
III.2.1.1. Prétraitement.....	49
III.2.1.2. Préoxydation.....	49
III.2.1.3. Traitement de clarification.....	50
III.2.1.3.1. coagulation-floculation.....	50
III.2.1.3.2. La décantation.....	57
III.2.1.3.3. La filtration.....	57
III.2.1.4. Traitement de désinfection.....	58
III.2.1.5. Affinage.....	59
III.3. Procédés d'adsorption.....	59
III.3.1. Généralités sur le procédé d'adsorption.....	59
III.3.2. Rétention de la matière organique sur différents adsorbants.....	60
III.3.2.1. Adsorption sur charbon actif	60
III.3.2.1.1. Caractéristique du charbon activé	61
III.3.2.2. Adsorption sur argile.....	61
III.3.2.2.1. Adsorption sur bentonite.....	63
III.3.2.3. L'adsorption sur alumine activée.....	63
III.4. Traitement des eaux de surface en Algérie	64
III.5. Conclusion	66

PARTIE EXPERIMENTALE

**CHAPITRE I : DONNEES SUR L'EAU DE BARRAGE ZIT EL AMBA ET LA STATION
DE TRAITEMENT DES EAUX POTABLES D'AZZABA**

I.1. Introduction.....	68
-------------------------------	----

I.2. Situation géographique du barrage Zit El Amba et description de la station de traitement d'Azzaba.....	68
I.2.1. Situation géographique du barrage de Zit El Emba et de la station de traitement.....	68
I.2.2. Conditions climatiques.....	70
I.3. Description de la station de production d'eau potable d'Azzaba et différents étape de traitement.....	71
I.4. Données sur la qualité de l'eau de la station.....	73
1.5. Conclusion.....	74

**CHAPITRE II : ETUDE DE L'ELIMINATION DE LA MATIERE ORGANIQUE
NATURELLE EN SOLUTIONS SYNTHETIQUES
CAS DES SUBSTANCES HUMIQUES.**

II.1. Introduction.....	76
II.2. Essais de coagulation-floculation des substances humiques en eau distillée.....	76
II. 2.1. Procédures expérimentales.....	76
a. Préparation des solutions.....	76
b. Description des essais de floculation.....	77
II.2.2. Résultats et discussion.....	78
a. Effet de la dose de coagulant et de la concentration initiale des SH.....	78
b. Influence du pH de coagulation.....	81
II.3. Essais d'élimination des Substances humiques par combinaison du sulfate d'aluminium avec différents adsorbants.....	83
II.3.1. Procédures expérimentales.....	83
a. Préparation des solutions.....	83
b. Description des essais.....	85
II.3.2. Résultats et discussion	86
II.3.2.1. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/charbon actif.....	86
II.3.2.2. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/bentonite activée.....	87
II.3.2.3. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/alumine activée.....	89

II.4. Effet de la chloration	91
II.4.1. Procédures expérimentales.....	91
a. Préparation des solutions	91
b. Description des essais de chloration.....	92
II.4.2. Résultats et discussion	92
II.4.2.1. Influence du taux de chloration des substances humiques.....	92
II.4.2.2. Influence du pH et du temps de contact.....	93
II.5. Conclusion	95

**CHAPITRE III : EFFET DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE POTABILISATION
SUR LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DE L'EAU DE BARRAGE
ZIT EL EMBA.**

III.1. Introduction.....	97
III.2. Qualité physico-chimique et organique des eaux étudiées.....	97
III.2.1. Procédures expérimentales.....	97
III.2.1.1. Echantillonnage	97
III.2.1.2. Méthodes d'analyse physico-chimique.....	98
III.2.2. Résultats et discussions.....	103
III.2.2.1. Qualité minérale des eaux brutes étudiées	103
III.2.2.2. Qualité organique des eaux brutes étudiées	105
III.2.2.3. Qualité des eaux traitées issues de la station de traitement des eaux d'Azzaba ...	106
III.3. Essais d'élimination de la matière humique	107
III.3.1. Elimination de la matière humique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium.....	107
III.3.1.1. Procédures expérimentales.....	107
a. Préparation des solutions.....	107
b. Description des essais.....	108
III.3.1.2. Résultats et discussions.....	108
III.4. Effet des adjuvants	114
III.4.1. Procédures expérimentales.....	114
a. Préparation des solutions.....	114

b. Description des essais.....	114
III.4.2. Résultats et discussion	114
III.4.2.1. Combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif.....	114
III.4.2.2. Combinaison sulfate d'aluminium/bentonite activée.....	117
III.4.2.3. Combinaison sulfate d'aluminium/alumine activée.....	121
III.5. Influence de la chloration.....	124
III.5.1. procédures expérimentales.....	124
a. Préparation des solutions.....	124
b. Description des essais de chloration.....	124
III.5.2. Résultats et discussion.....	124
III.5.2.1. Potentiels de consommation en chlore.....	124
III.5.2.2. Influence du taux de chloration (Break point)	125
III.5.2.3. Cinétiques de consommation en chlore	126
III.3. Conclusion.....	128
CONCLUSION GENERALE.....	130
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01 : Origine des polymères présentent dans les ressources en eaux.

Tableau 02: Composition élémentaire des acides humiques et fulviques.

Tableau 03: Outils analytiques utilisés pour caractériser la MON

Tableau 04: Charge organique de quelques eaux de surface à travers le monde

Tableau 05: Charge organique de quelques eaux de surface de Bretagne (2004)

Tableau 06 : Charge organique de quelques eaux de surface à travers l'Algérie (octobre 2005).

Tableau 07: Charge organique de quelques eaux de surface de l'Est algérien exprimé en substance humique, absorbance en UV et oxydabilité au KMnO_4 .

Tableau 08 : structure des composés organiques étudiés

Tableau 09: Principaux paramètres de qualité physico-chimique et organique des eaux brutes de la station de traitement d'Azzaba.

Tableau 10: quelques paramètres de qualité physico-chimique et organique des eaux brutes du barrage Zit El Emba

Tableau 11: Caractéristiques des substances humiques utilisées (humate de sodium)

Tableau 12: Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation des SH sans ajustement du pH

Tableau 13: Caractéristiques du charbon actif en poudre

Tableau 14: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite

Tableau 15: Caractéristiques minéralogique de la bentonite

Tableau 16: Caractéristiques de l'alumine activée.

Tableau 17 : les doses des réactifs utilisés au cours des essais de combinaison.

Tableau 18: Récapitulatif des conditions expérimentales de chloration des substances humiques

Tableau 19: Dates et heures de prélèvement des échantillons d'eaux brutes du barrage Zit El Amba (entrée station d'Azzaba)

Tableau 20: Etalonnage de la mesure du sodium par photométrie de flamme

Tableau 21: Etalonnage de la mesure du potassium par photométrie de flamme.

Tableau 22 : Composante minérale de l'eau étudiée (janvier 2011).

Tableau 23 : Qualité physico-chimique et organique des eaux dans les différentes étapes de traitement de l'eau à la station d'Azzaba.

Tableau 24: Présentation des doses optimales et rendements maxima d'abattement de la matière organique au cours de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

LISTE DES FIGURES

Figure 01: Concentration approximatives en carbone organique dissous et particulaire des eaux naturelles.

Figure 2: Schéma du cycle de la matière organique et des transferts de carbone

Figure 03: Granulométrie des principaux constituants de la matière organique contenue dans les eaux naturelles.

Figure 04: Modèle de structure d'acide fulviques

Figure 05: Modèle de structure d'acide humique

Figure 06 : Modèle d'acides humiques

Figure 07: Structure de la cellulose

Figure 08 : Exemple d'une unité d'hémicellulose

Figure 09: Structure des précurseurs de la lignine.

Figure 10: Influence des acides humiques et fulviques sur l'adsorption de l'atrazine (5 mg/l) sur CAP (20 mg/l)

Figure 11: Diagramme schématique montrant la reconformation des macromolécules humiques avec l'addition de polycations Al_{13}

Figure 12 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination d'acides organiques (5mg/l)

Figure 13: Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface.

Figure 14: Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux.

Figure 15: Coagulation –Floculation

Figure 16: **Les étapes de l'adsorption**

Figure 17 : Situation géographique du barrage de Zit El Emba et la station de traitement d'Azzaba.

Figure 18 : Carte du réseau hydrographique du bassin versant de Zit El Emba.

Figure 19 : Vue de haut de la station de traitement des eaux potables ; Azzaba, wilaya de Skikda.

Figure 20: Courbe d'étalonnage des substances humiques en eau distillée.

Figure 21: Influence de la dose de coagulant ($C_0=5\text{mg/l}$) sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution.

Figure 22: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution. ($C_0=5\text{mg/l}$).

Figure 23: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution. ($C_0= 10 \text{ mg/l}$).

Figure 24: Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en SH.

Figure 25: Effet du pH de coagulation sur l'élimination des substances humiques.

Figure 26: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en charbon actif.

Figure 27: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en bentonite activée.

Figure 28: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en alumine activée.

Figure 29: influence du taux de chloration sur la consommation en chlore des SH en eau distillée.

Figure 30 : Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en eau distillée.

Figure 31: Influence du temps de contact sur l'évolution de l'absorbance en UV des SH chlorées en eau distillée .

Figure 32: Courbe d'étalonnage de la mesure du sodium.

Figure 33: Courbe d'étalonnage de la mesure du potassium.

Figure 34: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 01)

Figure 35: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 02)

Figure 36: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 03)

Figure 37: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 04)

Figure 38: Valeurs de la charge organique des eaux de barrage Zit el Emba.

Figure 39: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de coagulant.

Figure 40: Evolution de rendement d'élimination des substances humiques en fonction de la dose de coagulant.

Figure 41: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm en fonction de la dose de coagulant.

Figure 42: Evolution du pH en fonction de la dose de coagulant.

Figure 43: Evolution du TAC en fonction de la dose de coagulant.

Figure 44: Effet du pH sur l'évolution d'élimination de la MON en fonction de la dose de coagulant (Echantillon 04).

Figure 45: Evolution du pH en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP)

Figure 46: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP).

Figure 47: Evolution de rendement d'élimination des substances humiques en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP).

Figure 48: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP).

Figure 49: Evolution de rendement d'élimination des SH en fonction de la dose de la bentonite activée.

Figure 50: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose de la bentonite activée.

Figure 51: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de la bentonite activée.

Figure 52: Evolution du pH en fonction de la dose de la bentonite activée.

Figure 53: Evolution de rendement de TAC en fonction de la dose de la bentonite activée.

Figure 54: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose d'alumine activée.

Figure 55: Evolution de rendement d'élimination des SH en fonction de la dose d'alumine activée.

Figure 56: Evolution de rendement d'élimination de turbidité en fonction de la dose d'alumine activée.

Figure 57: Evolution du pH en fonction de la dose d'alumine activée.

Figure 58: Evolution du TAC en fonction de la dose d'alumine activée.

Figure 59: Break point ou point de rupture de l'eau étudiée.

Figure 60: Cinétique de consommation de chlore pour l'eau de barrage Zit el Emba.

Figure 61: Evolution de l'absorbance en UV en fonction du temps.

LISTE DES SYMBOLES

ABS : Absorbance

ADE : Algérienne des eaux

AF: Acide fulviques

AH : Acides humiques

A.N.R.H : Agence nationale des ressources hydriques

C : Carbone

CAP : Charbon actif en poudre

CG-SM : Chromatographie Gazeuse –Spectroscopie de Masse

COT : Carbone organique total

COD : Carbone organique dissous

COP : Carbone organique particulaire

COBD : Carbone Organique Biodégradable

COA : Carbone Organique Assimilable

DBO : Demande biochimique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

H : Hydrogène

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

MES : Matière en suspension

MOD : Matière organique dissoute

MOC : Matière organique dissoute colloïdale

MOP : Matière organique particulaire

MO : Matière organique

MON : Matière organique naturelle

N : Azote

Nm : Nanomètre

NTU : Néphélométrie turbidity unites.

O : Oxygène

PRB : Potentiel de Recroissance Bactérienne

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

S : Soufre

SH : Substance humique

SPD : Sous produits de désinfection

THM : Trihalométhanes

RESUME

La matière organique contenue dans les eaux de surface, engendre des problèmes qui sont globalement représentés par une détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution, et une consommation importante de chlore pouvant aboutir à la formation des composés organohalogénés potentiellement toxique. L'objectif de ce travail est donc d'étudier la réactivité de la matière organique naturelle d'une eau de surface destinée à la consommation au cours de traitements classiques de potabilisation.

Dans un premier temps, quelques essais en laboratoire ont porté sur des solutions synthétiques de substances humiques, représentatives de la charge organique naturelle des eaux de surface. Dans un second temps, les essais ont concerné plusieurs échantillons d'eau du barrage Zit El Amba et destinée à la station de traitement d'Azzaba.

La coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul puis combiné à divers matériaux adsorbants (charbon actif, bentonite et alumine activées) a été appliquée, aussi bien aux solutions synthétiques de matière organique qu'aux eaux naturelles prélevées. Il en a été de même pour le procédé de chloration.

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination de la matière organique naturelle par coagulation floculation au sulfate d'aluminium est appréciable, surtout si cette dernière est combinée aux différents adsorbants. Les essais de chloration ont mis en évidence des potentiels de consommation importants. La réactivité de la matière organique naturelle de ces eaux est influencée par la présence d'une matrice minérale variée.

ABSTRACT

Organic matter in surface waters causes problems that are generally represented by a deterioration of organoleptic quality and a bacterial growth in pipes distribution network. It can also lead to a high consumption of chlorine and formation of organohalogen compound which are potentially toxic. The objective of this work is to study the reactivity of natural organic matter, in surface water intended for drinking, during conventional ptabilisation treatments.

At first, some laboratory tests focused on synthetic solutions of humic substances, representative of the organic natural of surface waters. In a second step, the tests involved several samples of water from the dam Zit El Amba which is destined for Azzaba treatment plant.

Coagulation-flocculation with aluminum sulphate alone and combined with various adsorbent materials (activated carbon, activated alumina and bentonite) was applied to both synthetic organic solutions as natural waters sampled. It was the same for the chlorination process.

The results show that the removal efficiency of natural organic matter by coagulation flocculation with aluminum sulphate is significant, especially if it is combined with different adsorbents. Chlorination tests revealed significant potential of consumption. The reactivity of natural organic matter in these waters is influenced by the presence of a mineral matrix varied.

ملخص

المادة العضوية الموجودة في المياه السطحية، تتسبب عموماً في رداءة نوعية المياه الظاهرية، في تطور البكتيريا في قنوات توزيع المياه، وفي استهلاك أكبر للكlor الذي يتفاعل مع هذه المواد مما يؤدي إلى تكوين مركبات عضوية هالوجينية سامة.

الهدف من هذا العمل، هو دراسة تفاعل المواد العضوية الموجودة في المياه السطحية الموجهة للإستهلاك المنزلي، خلال عملية المعالجة.

في المرحلة الأولى، نقوم ببعض التجارب على بعض المحاليل المصنعة مخبرياً من المواد الذبالية والتي تمثل النسبة الأكبر من المواد العضوية الموجودة في المياه السطحية.

في المرحلة الثانية، نُجري بعض التجارب على عدّة عينات من المياه الخاصة بسد زيت العنبة والموجهة إلى محطة عزابة للمعالجة.

طبقت عملية التآثر والتلبّد عن طريق سولفات الألمنيوم، وعن طريق هذا الأخير بمشاركة بعض المواد الممتزة مثل: (الفحم المنشط، الغضار المنشط والألومين المنشط)، على محاليل المواد العضوية المصنعة مخبرياً وعلى العينات التي تحتوي على المواد العضوية الطبيعية، كما أعطت النتائج المحصل عليها، مردودية معتبرة فيما يخص إزالة المواد العضوية الطبيعية عن طريق عملية التآثر والتلبّد بسولفات الألمنيوم، خاصة إذا ما أضيف لهذا الأخير بعض المواد الممتزة.

عملية الكلورة توضح كثافة إستهلاك مادة الكلور. تفاعل المواد العضوية الطبيعية لهذه المياه موثوق بوجود وتنوع المواد المعدنية.

INTRODUCTION GENERALE

Les eaux de surface sont souvent disponibles en plus grande quantité que les eaux souterraines mais elles sont aussi plus vulnérables aux sources de pollution naturelles et anthropiques. La majorité des grandes municipalités du monde s'alimentent en eau potable à partir d'une eau de surface. Ces municipalités optent habituellement pour un traitement conventionnel.

La chaîne de traitement conventionnelle comprend la plupart du temps les sept étapes suivantes : dégrillage, coagulation, floculation, décantation, filtration sur lit de sable, désinfection et ajustement de pH. Cette chaîne de traitement a été conçue à la base pour la réduction de la turbidité et l'inactivation des microorganismes pathogènes (DESJARDINS, 1997). L'enlèvement de la MON est devenu depuis une vingtaine d'années un enjeu important du traitement de l'eau potable. Les procédés conventionnels et notamment ceux intervenant dans la phase de clarification ne permettent pas toujours un enlèvement optimal du carbone organique dissous (COD). Les pourcentages d'élimination peuvent toutefois atteindre 40 à 70% selon la nature de la MON, la qualité globale de l'eau et les installations spécifiques de la chaîne de traitement (DOSSIER BERNE et al, 1996, BOUCHARD et al, 2000). La présence d'une certaine concentration de COD résiduel avant la désinfection chimique peut occasionner des problèmes potentiellement sérieux (MORRIS et al, 1992)

Notons que les substances humiques, composés principalement des deux fractions « acide humique » et « acide fulvique », constituent la partie la plus importante des macromolécules dissoutes dans les eaux de surface. Elles représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous et parfois 90 % dans certaines eaux très colorées (THURMAN, 1985 ; LEGUBE, 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 du chlore lors de la désinfection (LE CHEVALLIER, 1990).

L'objectif général de ce travail est d'évaluer la réactivité de la matière organique naturelle des eaux de surface au cours de leur traitement par des méthodes conventionnelles de potabilisation. L'étude s'intéressera à l'incidence d'un traitement par coagulation-floculation seul puis combiné à l'utilisation de différents matériaux adsorbants utilisés comme adjuvants.

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium alors que les adsorbants testés sont le charbon actif, la bentonite activée et l'alumine activée. L'impact d'un procédé d'oxydation par le chlore sera également examiné. Les essais porteront sur des échantillons d'eau brute et traités de la station de traitement d'Azzaba alimentée par le barrage de Zit El Amba. Quelques essais porteront aussi sur des solutions synthétiques de substances humiques commerciales en eau distillée.

Cette étude se présente en deux parties :

La première partie comporte trois chapitres et est consacrée à une synthèse bibliographique. Seront présentées, dans un premier chapitre, les catégories et les caractéristiques de la matière organique naturelle qui se trouve dans les eaux de surface, leurs origines, structures et formes et aussi leur présence dans les eaux de surface à travers le monde et en Algérie.

Le deuxième chapitre présente la réactivité de la matière organique naturelle dans l'eau, notamment avec les constituants minéraux et organiques de l'eau et avec les réactifs utilisés dans le processus de traitement, notamment, le sulfate d'aluminium, les matériaux d'adsorption et les oxydants.

Le dernier chapitre de l'étude bibliographique concerne l'effet de traitements classiques de potabilisation sur la matière organique naturelle. Nous effectuer une description générale d'une chaîne classique de traitement et les procédés de clarifications, de désinfections et d'adsorption.

La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation, et elle sera présentée en trois chapitres. Le premier consiste en la présentation des données sur le barrage de Zit el Emba et la description de la station de production d'eau potable d'Azzaba et les différentes étapes de traitement.

Dans le second chapitre de cette deuxième partie de la thèse, nous présenterons les résultats d'élimination de la matière organique naturelle en solutions synthétiques d'humate de sodium en eau distillée. Au cours des différents traitements appliqués (coagulation seule puis combinée à l'adsorption, chloration), divers paramètres réactionnels pourront être variés.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats relatifs aux essais réalisés sur les eaux brutes et traitées de la station d'Azzaba et pour lesquelles nous déterminerons les principales caractéristiques physico-chimiques et notamment les paramètres organiques. Les essais de traitement des eaux brutes prélevées consisteront ensuite à optimiser les différents

procédés intervenant dans la station. Il s'agira donc de tester l'élimination de la matière organique naturelle par la méthode de coagulation floculation (Jart-test), en utilisant d'une part le sulfate d'aluminium seul puis conjointement à des matériaux adsorbants (charbon actif en poudre, alumine et bentonite activées). Nous détesterons ensuite l'influence de la chloration sur l'eau de barrage étudiée en tenant compte de différents paramètres réactionnels tels que la dose d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) et le temps de contact au cours de l'essai.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

CATEGORIES ET CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELE (MON)

I.1. INTRODUCTION

Une eau de surface est un milieu très dilué et complexe, contenant des matières minérales et organiques diverses en suspension ou en solution. Les matières dissoutes et colloïdales constituent à elles seules 60 à 80% de la charge organique d'une eau : à côté des argiles et des hydroxydes métalliques, on trouve des acides humiques, fulviques, lignosulfoniques (HAMA et HANDA, 1983). Cette composition de l'eau que nous venons de décrire brièvement n'est pas stable mais varie qualitativement et quantitativement dans l'espace et dans le temps.

Au cours de ce premier chapitre, nous décrirons quelques notions sur la matière organique naturelle. Nous présentons également son origine, formes, caractéristiques et sa présence dans les eaux de surface.

I.2. LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

La matière organique naturelle est un ensemble de macromolécules provenant de la dégradation de débris animaux et végétaux ainsi que de la production primaire du phytoplancton dans les eaux naturelles.

Les eaux de surface contiennent généralement de 2 à 10 mg/l de carbone organique total (COT) mais certaines valeurs plus élevées (jusqu'à 30 mg/l de COT) peuvent être rencontrées dans les eaux retenues (barrages, lacs) (LEFEBVRE, 1990).

En moyenne, le COT inclut moins de 10% de 90% de carbone organique particulaire (COP). Le carbone organique dissous (COD) est essentiellement issu des processus de dégradation des végétaux et des détritiques animaux (THURMAN, 1985). Certains micropolluants provenant de l'activité agricole, des rejets industriels et urbains y sont également présents, mais à des concentrations faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, voire du ng/l (LEFEBVRE, 1990). Le carbone organique particulaire est principalement composé de sédiments, zooplancton, phytoplancton et bactéries. La figure 1 représente l'ordre de grandeur des pourcentages en ces deux types de matière organique dans différents types d'eaux.

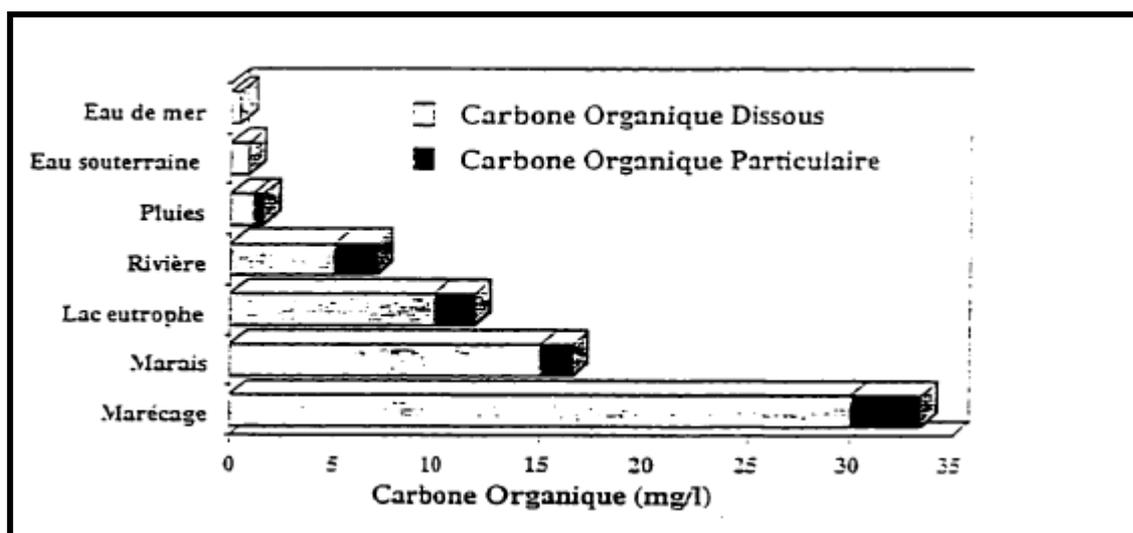


Figure 01: Concentration approximatives en carbone organique dissous et particulaire des eaux naturelles (THURMAN, 1985).

Selon Jadas-Hécart (1989), on peut considérer que la matière organique est constituée par :

- ✓ des substances humiques (30 à 50% du COD).
- ✓ des acides hydrophiles (environ 30% du COD).
- ✓ des acides carboxyliques (5 à 8% du COD).
- ✓ des acides aminés libres et combinés (2 à 3% du COD).
- ✓ des hydrates de carbone (5 à 10% du COD).
- ✓ un ensemble complexe de composés à l'état de traces.

Les molécules simples (acides aminés, sucres...) représentent environ seulement 20 % de la matière organique aquatique et que les 80 % restants sont des macromolécules complexes difficilement analysables. La MOD présente dans les eaux douces est constituée en moyenne de 80 % d'acides hydrophobes ou hydrophiles, le reste étant des molécules neutres ou basiques (PERDUE et RITCHIE, 2003)

La majeure partie des acides hydrophobes, en tout cas pour les eaux douces, est composée d'acides humiques (insolubles à $\text{pH} < 2$, minoritaires) et d'acides fulviques (solubles à tous les pH , majoritaires), regroupés sous le terme de substances humiques. Ces composés sont des macromolécules amphiphiles de poids moléculaire supérieur à 500 Da (1 Dalton (Da) = 1 g.mol⁻¹) présents sous forme de mélange hétérogène.

Les substances humiques sont souvent considérées comme la portion de la MOD la plus influente sur le transport et le comportement des polluants organiques et inorganiques (PAN et al. 2008), et représentent donc la fraction la plus importante de la matière organique, elles peuvent constituer jusqu'à 90% du COD dans certaines eaux très colorées (LEFEBVRE, 1990 ; THURMAN, 1985).

I.2.1. ORIGINES DES MATIERES ORGANIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE

L'état dynamique de la matière organique rend son étude difficile du fait qu'elle subit sans cesse des cycles de synthèse biologique, métabolisation et décomposition. Dans l'environnement aquatique, la matière organique est majoritairement synthétisée par le phytoplancton puis utilisée comme nutriments par d'autres espèces qui peuvent la métaboliser puis l'excréter sous une autre forme (Figure 2). Dans les eaux profondes ou plus généralement dans les zones aphotiques, la production par les bactéries devient majoritaire (DUURSMA et DAWSON 1981). Une troisième zone de production de la matière organique dans les eaux naturelles est l'interface eau-sédiment où elle subit des transformations biologiques ou chimiques lentes (DUURSMA et DAWSON 1981). La matière organique est également émise par dégradation des organismes animaux ou végétaux, que ce soit dans les milieux aquatiques ou terrestres. La matière organique fraîchement produite par la matière vivante (phytoplancton, bactéries, micro-organismes...) est généralement appelée matière organique récente en opposition à la matière organique plus humifiée (ancienne) issue de multiples étapes de dégradation de cette matière organique.

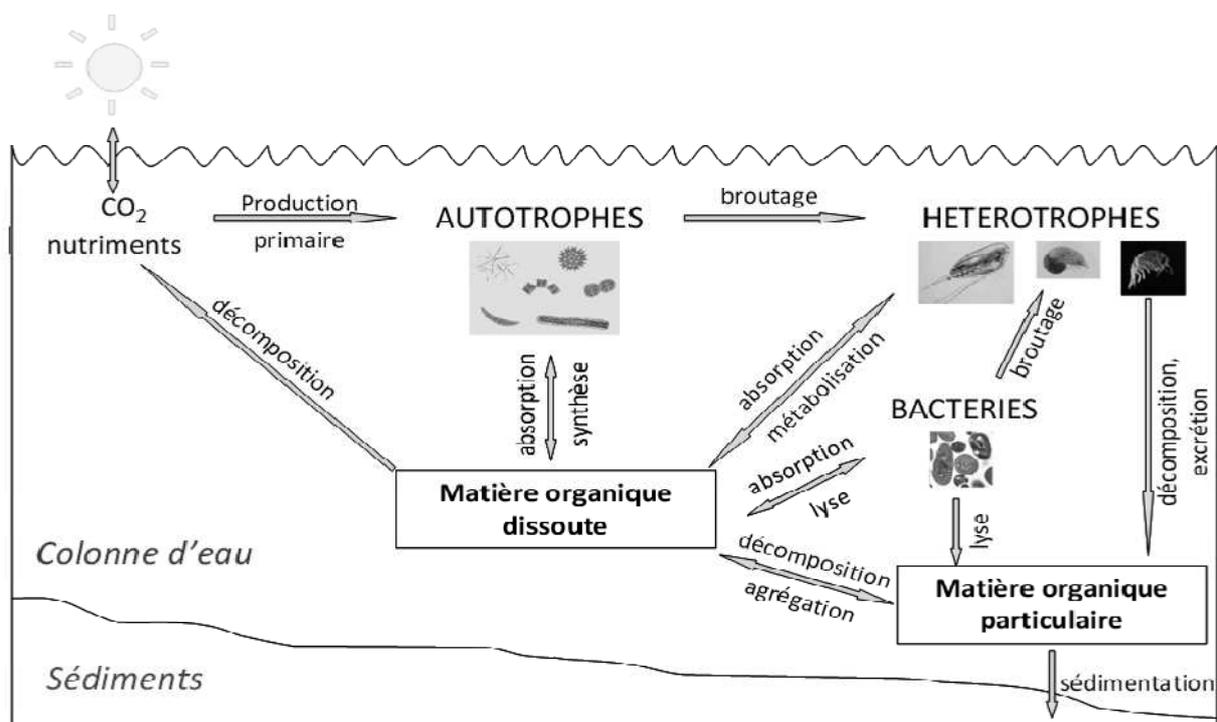


Figure 2: Schéma du cycle de la matière organique et des transferts de carbone (HARVEY, 2006).

On peut regrouper les sources de matières organiques en grands ensembles suivants qu'elles soient d'origine diffuse ou ponctuelle ou qu'elles soient d'origines endogène ou exogène au milieu aquatique.

La partie importante de la matière organique de l'eau générée dans le milieu aquatique est dite endogène par opposition à celle qui vient des versants qui est dite exogène. Participent à la matière organique endogène les cellules et organismes vivants (macro et micro algues, autres microorganismes aquatiques) ainsi que les molécules issues directement de leurs métabolismes, mais aussi la matière organique « morte » provenant de la dégradation des végétaux par les organismes aquatiques vivants. (RAPPORT FINAL CEMAGREF, 2004).

Les quantités de matière organique endogène produites dans les retenues d'eau eutrophes peuvent être extrêmement importantes.

La matière organique exogène provient des bassins versants, de manière diffuse ou ponctuelle. Les sources diffuses sont associées aux sols. Ceux-ci stockant une quantité très importante de matière organique, les formes de MO présentes dans les sols peuvent se retrouver dans les eaux. On distingue particulièrement quatre groupes:

- ✓ La matière organique vivante, végétale et animale, qui englobe la totalité de la biomasse en activité.
- ✓ Les débris d'origine végétale (résidus végétaux, exsudats) et d'origine animale (déjections et cadavres) qui sont regroupés sous le terme de matière organique fraîche. La nature de cette matière organique fraîche est directement liée aux activités de surface et en premier lieu au couvert végétal (forêt, prairie, cultures). Elle est donc en majorité composée de MO végétale (cellulose, lignines, pectines, algines, etc.).
- ✓ Des composés organiques intermédiaires, encore appelés produits transitoires ou matière organique transitoire, qui sont les matières organiques en cours d'évolution entre la MO fraîche et les composés finaux : les matières humiques (humus).
- ✓ Les composés organiques stabilisés ; les matières humiques, avec une fraction extractible par les solvants alcalins (acide fulviques et acides humiques) et une fraction non extractible par ces solvants (l'humine).
- ✓ Une autre source de MO des versants peut potentiellement avoir une origine anthropique correspond à la matière organique apportée sur les sols sous la forme d'amendements organique de type fumier et lisier. Une partie de cette MO est incorporée dans les sols et se décompose suivant ce qui est présenté ci-dessus. Une autre partie peut potentiellement être transportée, par ruissellement de surface et après percolation dans les sols, et rejoindre de façon diffuse le milieu aquatique. (CEMAGREF, 2004).

I.2.2. FORMES DES MATIERES ORGANIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE

A la multiplicité des sources, correspond une multiplicité des formes que prend la matière organique dans les eaux brutes (Figure 03). Pour des raisons analytiques, on distingue les formes dissoutes et particulaires (CEMAGREF, 2004):

- A. Solubles et colloïdales (carbone organique dissous COD)**
 - ✓ Les acides humiques et fulviques.
 - ✓ La cellulose.
 - ✓ Les hydrocarbures.
 - ✓ Les acides aminés, lipides et sucres (hydrate de carbone).

- ✓ Les sécrétions animales ou végétales, autolyse des organismes aquatiques, virus.

B. Particulaire (carbone organique particulaire COP)

- ✓ Les micro-organismes tels que les algues (phytoplancton), le zooplancton, les champignons et les bactéries ;
- ✓ Les substances humiques fixées aux argiles (complexe argilo-humique) ;
- ✓ Les débris divers issus de la fragmentation (feuilles mortes à l'automne, résidus de fauche sur les rives).

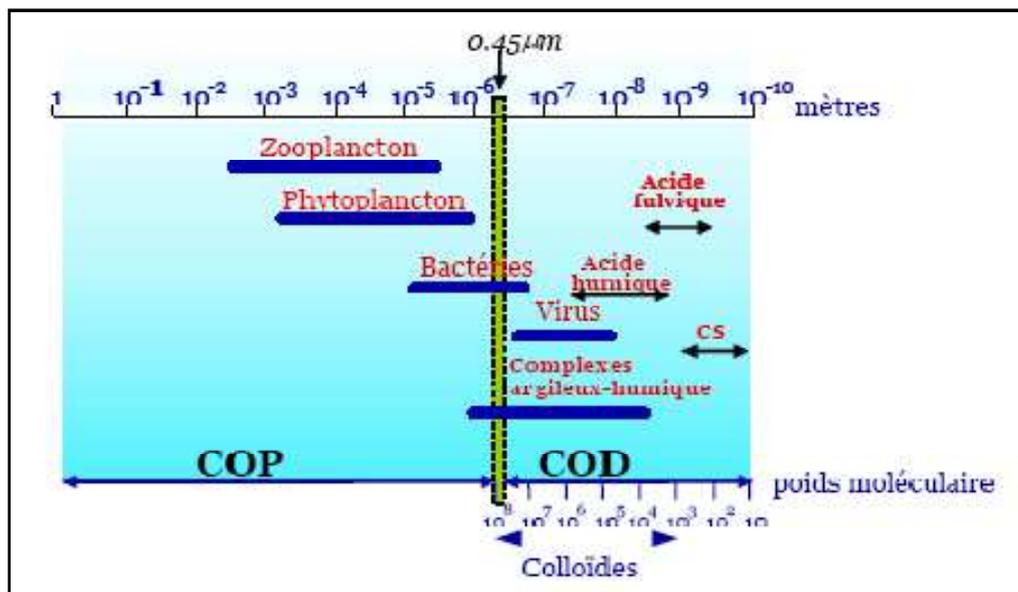


Figure 03: Granulométrie des principaux constituants de la matière organique contenue dans les eaux naturelles. Le terme CS se rapporte aux composés simples comme les carbohydrates, les glucides et les lipides. (PETITJEAN et al., 2004).

I.2.3. CATEGORIES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE

Les matières organiques naturelles constituent un mélange très complexe de biopolymères et de monomères générés par l'activité biologique sur un bassin versant et dans les ressources elles-mêmes. Les polymères les plus abondants sont les acides humiques, les polysaccharides et les protéines, alors que les monomères, moins abondants car facilement biodégradables, sont principalement représentés par les sucres aminés et les acides aminés. L'origine de ces biopolymères est présentée dans le tableau 01 (CROUE et al., 2000).

Tableau 01: Origine des polymères présentés dans les ressources en eaux
(CROUE et al., 2000 et MALLEVIALE, 1991)

<i>Types de biopolymères</i>	<i>origines</i>
Polysaccharides (stockés sous forme d'amidon, ou structurel sous forme de cellulose)	Aquatique (algues et bactéries) Sol (résidus de plantes)
Protéines	Aquatique (algues et phytoplancton)
Sucres aminés	Parois cellulaires des bactéries et champignons
Polyhydroxyaromatiques (PHA)	Plantes (lignine) Aquatiques (algues, diatomées, animaux)

L'ensemble complexe des molécules organiques aux propriétés et nature variables, peut être groupé, en deux classes.

I.2.3.1. Substances humiques :

a. Généralités :

Les substances humiques sont des composés organiques naturels de type macromoléculaire. Elles représentent la fraction la plus importante des eaux naturelles, soit 40 à 60% de carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux très colorées (THURMAN, 1985), elles jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable à cause de :

- ✓ Leur participation à la coloration des eaux (jaune brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées.
- ✓ Leur propriété d'accumulation et de transport des micropolluants organiques (pesticides, hydrocarbures etc....) et minéraux (métaux lourds). (ASTRUC, 1986 ; THIBAUD, 1987)
- ✓ Leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection).(LEFEBVRE, 1990; LEMARCHAND, 1981)

b. Origine :

Les substances humiques proviennent vraisemblablement de la polymérisation de molécules organiques issues elles-mêmes de lyses et d'exsudats cellulaires et des résidus organiques frais d'origine animale et végétale déposés à la surface du sol ou enfouis. (LEMARCHAND, 1981 ; THURMAN, 1985)

c. Propriétés et caractéristiques chimiques :

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est la suivante :

C=40 à 60% O= 30 à 50% H=4 à 6% N=0,50 à 2% S<1% P<1% Résidu=0 à 10%.

Cette composition élémentaire dépend du milieu aquatique et des saisons et est fonction aussi de la méthode d'isolation. (CROUE, 1987 ; LEMARCHAND, 1981).

Les masses moléculaires des diverses substances humiques sont très variables à cause de l'évolution permanente de ces substances que ce soit dans le sol ou dans l'eau, de la diversité des techniques employées (ultrafiltration, perméation sur gel, etc...) et de nombreux paramètres (pH, force ionique, présence des groupements fonctionnels des substances humiques) (ASTRUC, 1986 ; MALCLOM, 1985).

Les substances humiques, suivant leur solubilité peuvent être divisées en deux principales catégories (LEMARCHAND, 1981) :

- ✓ Les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH=1).
- ✓ Les acides fulviques solubles dans les mêmes conditions.

Les masses moléculaires apparentes des acides fulviques aquatiques (500 – 2000 daltons) sont plus faibles que celles des acides humiques (> 2000 daltons) (THURMAN et MALCOM, 1983 ; MALCOM, 1985 ; THURMAN, 1985)

Les substances humiques sont des composés qui absorbent à la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter une bande caractéristique d'absorption. Elles présentent

également un spectre de fluorescence (CHRISTMAN, 1966 ; THURMAN, 1985). Pour des substances humiques de même origine et à concentrations identiques, les acides humiques présentent une absorbance supérieure à celle des acides fulviques (SCHNITZER et KHAN, 1972 ; THURMAN, 1985 ; MALCOLM, 1985).

Les propriétés chimiques des matières humiques sont directement associées à leur forte teneur en groupements fonctionnels carboxyles (4 à 6,8 meq/g SH) et hydroxyles phénoliques (0,7 à 3,8 meq/g SH). (JADAS-HECART et al, 1992).

d. Structure :

La structure des substances humiques est encore mal définie, l'analyse spectrale (RMN- C^{13}) a permis de conclure que celles-ci sont constituées par des parties aliphatiques et aromatiques, les sites aromatiques représentent en moyenne 20 à 40% du carbone organique (LEGUBE, 1983 ; LEFEBVRE, 1990). Plusieurs auteurs se sont intéressés à identifier la structure très complexe des substances humiques. Les plus souvent mentionnés sont les modèles proposés par SCHNITZER et KHAN, 1972 pour les acides fulviques et par CHRISTMAN et GHASSEMI, 1966 pour les acides humiques (Figures 04 et 05).

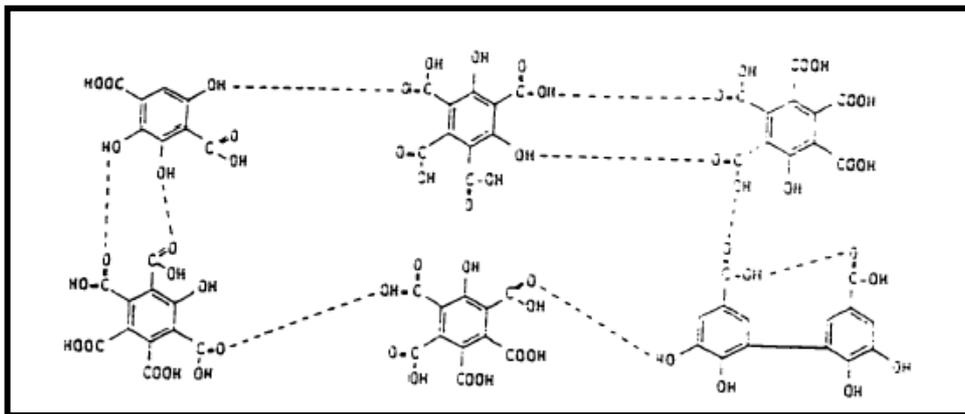


Figure 04: Modèle de structure d'acide fulvique (SCHNITZER et KHAN, 1972).

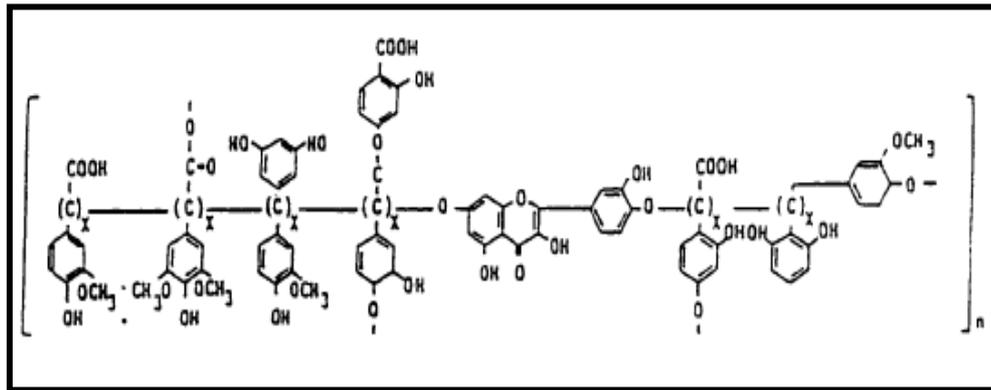


Figure 05: Modèle de structure d'acide humique (CHRISTMAN et GHASSEMI, 1966).

Une variété de groupements fonctionnels, incluant les COOH, les OH phénoliques, les OH énoliques, les quinones, les hydroxyquinones, les lactones, les éthers et les OH alcools, ont été répertoriés dans les substances humiques. La quantification de ces groupements, ainsi que le calcul des taux par élément chimique et de leur distribution est un atout pour l'élaboration de la structure des substances humiques.

Les deux éléments majeurs des acides humiques (AH) et fulviques (AF) sont le carbone et l'oxygène. Leurs teneurs ainsi que celle de l'azote, l'hydrogène et le soufre sont reprises dans le tableau 02 proposé par Steelink (1983).

Tableau 02: Composition élémentaire des acides humiques et fulviques (STEELINK, 1983).

<i>Elément</i>	<i>Acides Humiques</i>	<i>Acides Fulviques</i>
Carbone	53,8 – 58,7%	40,7 – 50,6%
Oxygène	32,8 – 38,3%	39,7 – 49,8%
Hydrogène	3,2 – 6,2%	3,8 – 7,0%
Azote	0,8 – 4,3%	0,9 – 3,3%
Soufre	0,1 – 1,5%	0,1 – 3,6%

Ces valeurs sont spécifiques aux AH et AF étudiés par Steelink. De manière générale, les teneurs en C des AH sont supérieures aux AF et inversement les teneurs en O des AH sont inférieures aux AF. Les teneurs élevées en O pour les AF sont associées au fait que celles-ci contiennent plus de groupements carboxyliques (COOH) ou d'hydrates de carbone.

Le rapport O/C permet de différencier les AH et AF. On a $O/C = 0,5$ pour les AH et $O/C = 0,7$ pour les AF. Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation. (BACHELIER G, 1983).

Parmi les modèles proposés, celui de Schulten & Leinweber (2000) est généralement préféré. Ces auteurs proposent une structure en trois dimensions des acides humiques, basée sur un réseau formé de noyaux aromatiques (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) et de chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant ainsi de nombreuses fonctions acides, alcools et esters (Figure 06). Dans ce modèle, les acides humiques possèdent des « vides » pouvant piéger ou lier d'autres composants organiques tels que des glucides, des protéines, des lipides ou des éléments inorganiques.

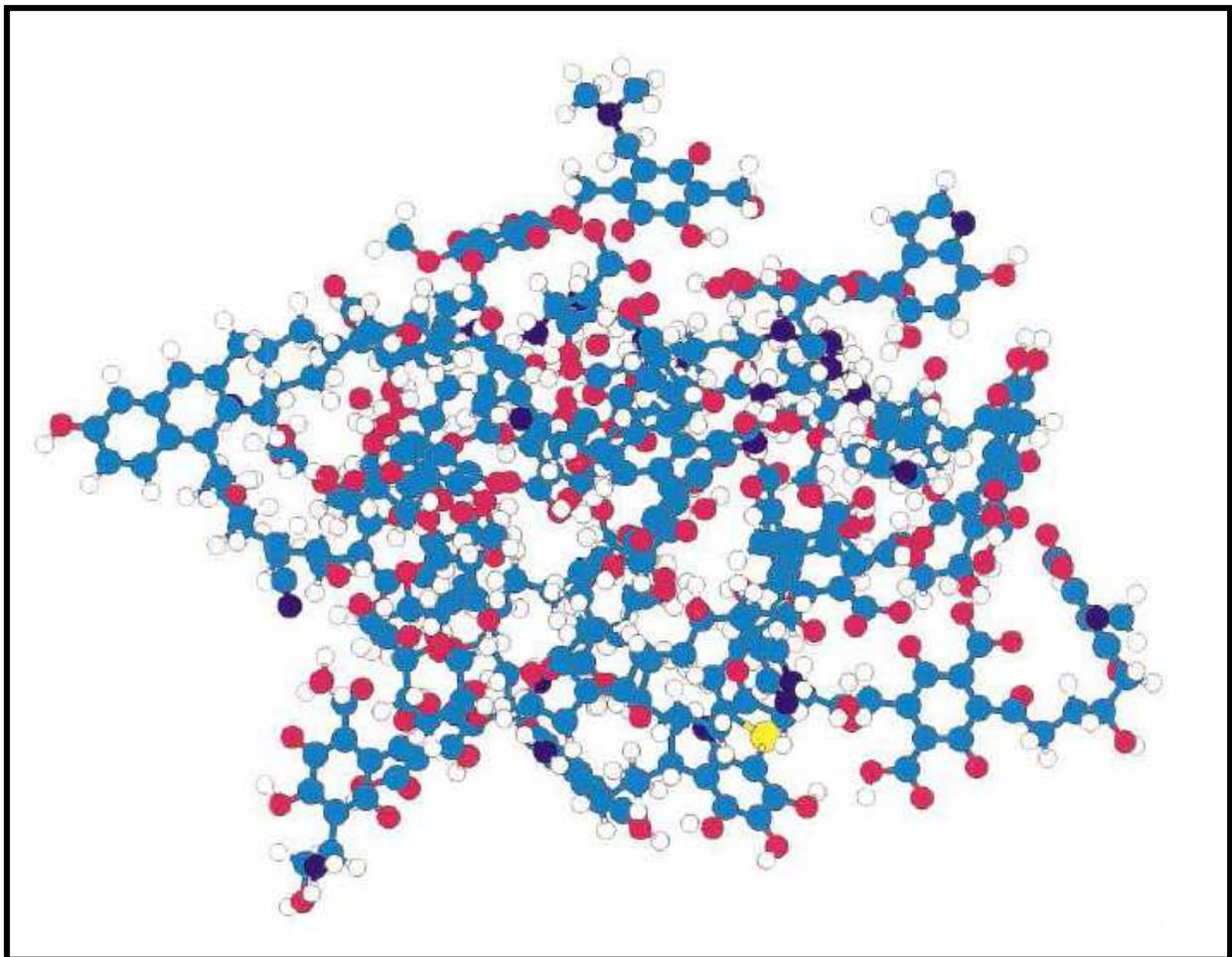


Figure 06 : Modèle d'acides humiques d'après Schulten & Leinweber (2000).

Les éléments colorés sont : H (blanc), C (cyan), O (rouge), N (bleu) et S (jaune)

La plupart des substances humiques dissoutes ont un poids moléculaire compris entre quelques centaines et quelques milliers d'unités de masse atomique. Les molécules humiques

contiennent des modules carbonyles, carboxyles, méthoxy et aliphatiques avec des groupes fonctionnels phénoliques et carboxyliques qui procurent la plupart de leurs sites de protonation et de complexation des métaux. Contrairement aux polymères synthétiques et à beaucoup de polymères biologiques, les molécules humiques ne sont pas construites à partir de blocs de monomères uniques et hautement reproductibles (CHRISTMAN et al., 1989), (HESS et al, 1996),(POMPE et al., 1992). Il est plutôt admis qu'un groupe de blocs de monomères similaires est présent dans la plupart des molécules humiques, mais la séquence et la fréquence d'occurrence de ces blocs de monomères, ainsi que la structure exacte entre les blocs de monomère adjacents sont probablement différentes dans chaque molécule humique.

Pour cette raison principale, la chimie des substances humiques est très différente de celle des polymères conventionnels.

I.2.3.2. Substances non humiques :

Cette catégorie représente une fraction faible de COD des eaux naturelles, environ 20%. Elle inclue la lignine, les glucides, les composés azotés (acides aminés, protéines,...), les lipides, les stérols et quelques autres composés organiques simples à l'état de traces. L'identification de ces composés s'effectue généralement par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrographie de masse (LE CLOIREC et al., 1983).

a. Les acides aminés:

Ce sont des molécules relativement simples et où le plus souvent le groupement α -amino est une fonction carboxylique. Ils participent à la formation des peptides, des protéines ou sont associés aux substances humiques des eaux de surface. (TARDAT HENRY et BEAUDRY, 1984 ; BENOUEFELLA, 1989)

Dans les eaux de surface, les acides aminés proviennent de la dégradation des plantes, d'algues ainsi que des rejets des stations d'épuration d'eaux usées urbaines ou industrielles. L'ordre de grandeur des teneurs des acides aminés dans les eaux de surface se situe entre 10 et 100 $\mu\text{g/l}$ (MALLEVIALE et al, 1982). Les acides aminés ont la caractéristique d'être à la fois facilement biodégradables et fortement consommateurs de chlore.

b. Les glucides:

Les oses, monosaccharides ou « sucres simples » sont très présents dans les végétaux, (FRANCOU, 2003). Les polysaccharides constituent la forme principale des glucides dans la matière organique en décomposition (STEVENSON, 1994). Ce sont des homopolymères, résultant de la condensation d'un grand nombre de monosaccharides. Les polysaccharides d'origine végétale les plus abondants sont la cellulose et les hémicelluloses.

La cellulose est le composé organique le plus abondant dans la biosphère, comportant presque la moitié de la biomasse synthétisée par la fixation photosynthétique de CO₂ (DENG et TABATABAI, 1994). Ce homopolymère linéaire est constitué de sous unités de D-glucose (> 10000) liées entre elles par des ponts β -1,4 (Figure 07) appelés liaisons glycosidiques. L'arrangement régulier des groupes hydroxyles, le long des chaînes de cellulose, conduit à la formation de liaisons hydrogène et, par conséquent, à une structure fibrillaire. Cette structure existe sous forme amorphe, ou sous forme cristalline, plus résistante à la dégradation enzymatique et microbienne (STEVENSON, 1994).

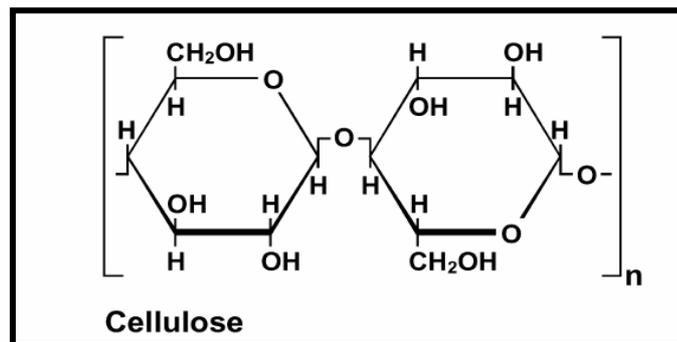


Figure 07: Structure de la cellulose : (a) Deux molécules de glucose liées par une liaison β -1,4 glycosidique (Extrait de KÖGEL- KNABNER, 2002).

Les hémicelluloses sont des constituants végétaux qui accompagnent la cellulose dans la constitution du bois. Mais contrairement à la cellulose, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides. En effet, elles sont constituées de divers monosaccharides incluant principalement des hexoses tels que le glucose, le mannose et le galactose ainsi que des pentoses tels que le xylose et l'arabinose (LYNCH, 1992). Les molécules d'hémicelluloses sont plus ou moins ramifiées et présentent un degré de polymérisation plus faible que celui de la cellulose (Figure 08).

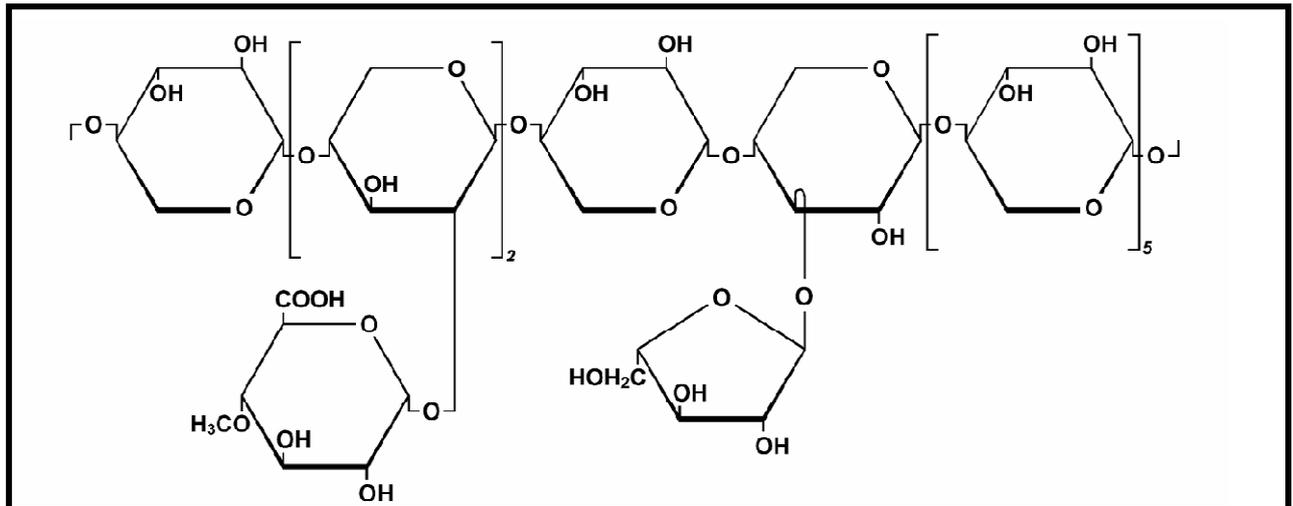


Figure 08 : Exemple d'une unité d'hémicellulose : Arabino-4-O-méthyl-glucurono-xylane
(Extrait de KÖGEL- KNABNER, 2002).

c. La lignine et le complexe lignocellulosique:

La ligninocellulose est un complexe formé de polymères de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses. Les fibres de cellulose peuvent être étroitement liées aux hémicelluloses et à la lignine par des liaisons hydrogène ou des liaisons covalentes, ester ou éther (KOGEL- KNABNER, 2002).

La lignine est une macromolécule complexe composée d'unités de type phénylpropanoïde. Après les polysaccharides; la lignine est le plus abondant biopolymère dans la nature (KOGEL- NABNER, 2002). Les trois unités primaires de la lignine sont l'alcool *p*-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure 09).

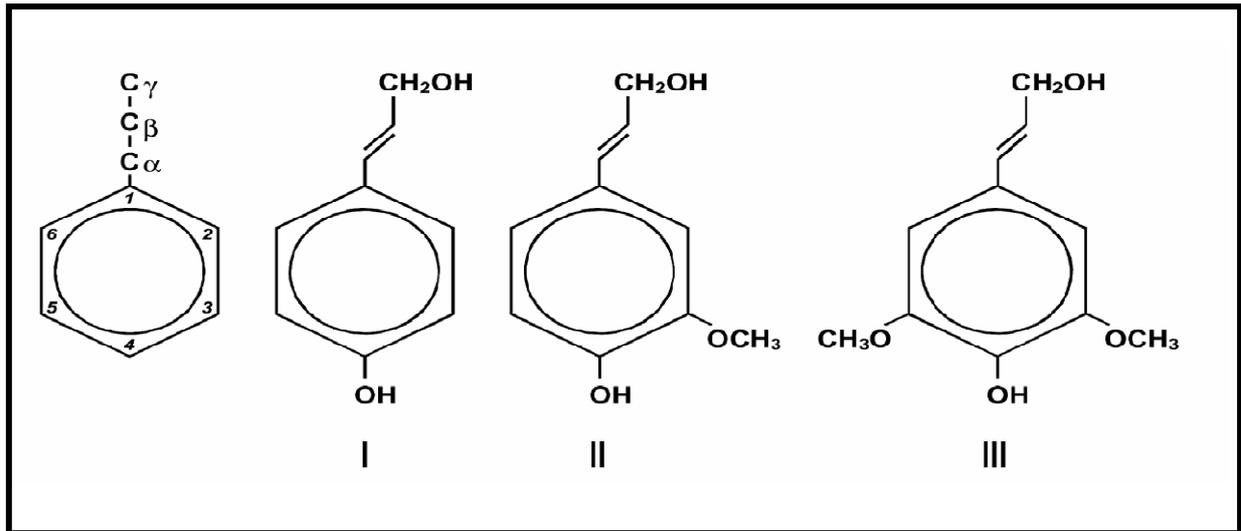


Figure 09: Structure des précurseurs de la lignine. (I) : Alcool p-coumarylique ; (II) : Alcool Coniférylique ; (III) : Alcool sinapylique ; d'après KÖGEL- KNABNER, 2002).

d. Les protéines:

Les protéines peuvent avoir des rôles très divers (structure, transporteur, hormone, enzyme...) qui les a rendu ubiquistes dans le monde vivant et c'est pourquoi celles-ci sont retrouvées dans les biodéchets et par suite dans les eaux de surface. Les protéines jouent un rôle majeur dans la théorie ligninoprotéique de formation des substances humiques (STEVENSON, 1994) où les composés aminés réagissent avec la lignine modifiée.

e. Les lipides:

Comme les protéines, les lipides ont un rôle très important dans la nature et se retrouvent ainsi dans les biodéchets et notamment dans les boues de station d'épuration (DIGNAC *et al.*, 1998).

f. Les tannins:

Les tanins ont des structures polyphénoliques et regroupent des composés de structure et de masse molaire variables. Deux groupes de tanins peuvent être distingués: les tanins hydrolysables et les tanins non-hydrolysables ou condensés (proanthocyanidine et phlorotanins).

Les tanins hydrolysables sont composés de deux types d'unités de base, à savoir un glucide (la plupart du temps le D-glucose) et des acides phénoliques. Les tanins hydrolysables sont un groupe hétérogène de macromolécules, partagées entre les gallotanins pour lesquels le glucide est estérifié par l'acide gallique et les ellagitanins où le glucide est estérifié par l'acide ellagique (KOGEL-KNABNER, 2002). La dégradation des tanins est effectuée par l'hydrolyse de ces liaisons esters par des enzymes spécialisées

I.2.4. PROPRIETES DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE

La matière organique est un constituant naturel des sols, des eaux et des sédiments. Elle comprend des produits hérités de la matière organique des êtres vivants, des produits de leur transformation (notamment des acides organiques) et des produits résultant de réactions mutuelles entre l'ensemble des produits précédents. Les propriétés les plus importantes des matières organiques naturelles sont :

- ✓ La possibilité du recyclage des éléments qui les constituent (C, N, P) sous forme assimilable par les végétaux,
- ✓ Leur acidité, qui leur permet de participer à l'altération des minéraux et à la dissolution des cations libérés par cette altération,
- ✓ Diverses relations avec les métaux, affectant la mobilisation ou l'immobilisation de ces derniers dans l'environnement,
- ✓ Leur affinité avec les surfaces minérales, d'où résulte la structuration des sols,
- ✓ Leur affinité pour les molécules organiques, notamment xénobiotiques. (DEFARGE et al, 1999).

I.2.5. CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE

Une classification simple des composants organiques aquatiques naturels n'est pas aisée. Toutefois, une distinction peut être faite entre différentes classes de composants par des méthodes d'isolation (LANGLAIS, 1991). La matière organique naturelle a un caractère hétérogène, et se compose de carbone dissous (COD), colloïdal (COC) et de carbone organique sous forme particulaire (COP). Les fractions de COD sont généralement plus importantes que les fractions de COP. La détermination de la fraction de carbone organique

particulaire se fait par filtration dans un filtre de 0,45 µm. Quant aux particules de dimension supérieure à 0,45 µm, elles peuvent généralement être classifiées en deux groupes, c'est-à-dire en substances non humiques et humiques. Les substances non humiques de ce groupe sont non solubles en milieu acide, c'est-à-dire de pH < 2 et le deviennent à des valeurs de pH plus élevées. Les substances humiques restent non solubles, quelles que soient les valeurs de pH (JANSEN, 2005).

La fraction colloïdale est constituée de solides en suspension et se compose d'organismes vivants, d'exsudats cellulaires et de matières dégradées pouvant tous être associés à des phases minérales. La fraction COD répond à différentes dénominations telles que substances humiques, acides humiques et acides fulviques. Elle est généralement déterminée analytiquement en tant que carbone organique dissous.

Owen et al. (1993) suggèrent le protocole analytique suivant pour la caractérisation de la MON :

- ✓ MON « Bulk » et diverses fractions de MON.
- ✓ En fonction de la taille; matière organique dissoute (MOD), colloïdale (MOC) ou particulaire (MOP) par utilisation d'une filtration membranaire séquentielle.

Une caractérisation ultérieure de la MOD par fractionnement est également possible via le poids moléculaire apparent en utilisant l'ultrafiltration et la chromatographie à perméation de gel et, selon le caractère humique et non humique, en utilisant la chromatographie d'adsorption par isolation de la résine XAD-8. La caractérisation de la fraction humique requiert également que l'on établisse la teneur en groupe fonctionnel acide (carboxylique et phénolique) par titration potentiométrique, la polarité relative par chromatographie liquide à haute pression en phase inversée et la capacité de liaison aluminium par extinction de fluorescence (OWEN et al., 1993).

Le Centre de Recherche Coopératif sur la Qualité et le Traitement de l'Eau a réalisé une étude approfondie sur la MON dans le but de comprendre et de limiter l'impact sur la qualité et les procédés de traitement de l'eau en Australie (VEOLIA, 2008). L'étude a suggéré différents outils analytiques destinés à caractériser différents paramètres, comme il ressort du (Tableau 03).

Tableau 03: Outils analytiques utilisés pour caractériser la MON (VEOLIA, 2008)

<i>Paramètres</i>	<i>Outils Analytiques</i>
Couleur	Spectrophotométrie Visible
	Comparateurs Visuels
Aromaticité (Absorbance UV)	Spectrophotométrie UV
Carbone Organique Total	Analyseur COD
Carbone Organique Dissous (COD)	
Carbone Organique Biodégradable (COBD)	
Carbone Organique Assimilable (COA)	Potentiel de Recroissance Bactérienne (PRB)
Groupes Fonctionnels (Aliphatique, Aromatique, Contenant de l'azote)	Chromatographie Gazeuse – Spectroscopie de Masse (CG-SM)
	Spectroscopie Infrarouges (FT-IR)
	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)
DBO	DBO mètre
DCO	Kits Dr Lange LCK 414 de 5 à 60 mg/l O ₂
COT	Kits Dr Lange LCK 385 de 3 à 30 mg/l
Absorbance en UV	Spectrophotomètre Hach

I.3. PRESENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DANS LES EAUX DE SURFACE

I.3.1. Dans le monde :

Le COD dont l'origine peut être diverse et variée, représente le plus souvent plus de 90% du carbone organique total (COT) des milieux aquatiques.

Le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) ainsi que l'indice permanganate caractérisent les principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matière organique des eaux naturelles (MARTIN-MOUSSET et al., 1997). Les valeurs généralement rencontrées dans les eaux superficielles, vont de 2 à 10 mg/l de COT (CRATHORNE et al., 1984) avec quelques teneurs plus élevées dans les eaux de retenue.

Le tableau 4 présente les valeurs du C.O.T relatives à plusieurs eaux de surface à travers des études dont la plus importante est celle réalisée sur des échantillons collectées dans 20 pays de l'Europe centrale et orientale entre 1990 et 1993. (KOSTYAL et al, 1994)

Tableau 04: Charge organique de quelques eaux de surface à travers le monde

<i>PAYS</i>	<i>EAU DE SURFACE</i>	<i>COT (mg C /l)</i>	<i>REFERENCES</i>
Belgique	Fleuve (Haut-Escaut)	24,1	PITREBOIS et al, 1982
France	Rivière Vilaine (Rennes)	8 à 12	LECLOIREC, 1985
France	Barrage Roche-sur yon	9 à 12	CROUE, 1987
France	Mare Pinail	18 à 18	LEFEBVRE et al, 1988.
U.S.A	Fleuve Mississippi	5 à 10	SEMMENS et al, 1986.
U.S.A	New York	5 à 6	CHADIK et AMY, 1987.
Russie	Rivera Potgumak	2,1 à 7,8	KOSTYAL et al , 1994.
Estonie	Lac Narva	12 à 19	KOSTYAL et al , 1994.
Pologne	Rivière Vistula	2,2 à 7,8	KOSTYAL et al , 1994.
Tchécoslovaquie	Rivière Vetava	2,3 à 5,1	KOSTYAL et al , 1994.

Les teneurs élevées en COT sont expliquées par une eutrophisation du cours d'eau, ou une teneur élevée en substances humiques (DEGREMONT, 1989). Le chlore organique adsorbable est présent en général en faibles concentrations (20 à 50 µg Cl/l) mais il est l'indice d'une pollution chimique diffuse où les pesticides tiennent une large part (KOSTYAL et al, 1994 ; KRUIHOF et al, 1994).

Tableau 05: Charge organique de quelques eaux de surface de Bretagne (2004)

<i>EAU DE SURFACE</i>	<i>TENEUR mg/l d'O₂</i>	<i>ANNEE</i>	<i>REFERENCES</i>
Affluent du léguer dans le BV de Min- Ran	9,6	2002 - 2003	GRUAU, 2004
Fleuve Elorn	6,6	2002	
Fleuve Haut Coueson	5,9	2002 - 2003	

Une étude faite par Croué et al (2000) sur les rivières Blavet (France), Suwannee (USA) et South Platte (USA) apporte des renseignements sur la composition chimique des matières organiques naturelles. Pour chacune de ces ressources, 4 fractions ont été isolées, de la plus hydrophobe à la plus hydrophile, chacune de ces fractions étant elle-même séparée en acide, neutre et basique. La fraction hydrophile est supposée contenir les acides carboxyliques, les hydrates de carbone (glucides), les acides aminés, les sucres aminés et les protéines, alors que la fraction hydrophobe contient les espèces humiques.

Les principales tendances générales qui ont pu être observées sont les suivantes :

- ✓ Les rapports C/O, C/N et C/H diminuent quand le caractère hydrophile des deux fractions acides et neutre augmente.
- ✓ Les fractions acides sont caractérisées par une valeur plus faible du rapport C/O que les fractions basiques et neutres ce qui suggère que la plupart des groupements acides sont de type carboxylique.
- ✓ Les rapports C/N et C/H des fractions neutres sont plus faibles que ceux des fractions acides.
- ✓ Les fractions basiques sont celles qui contiennent le plus d'azote ce qui conforte l'hypothèse que la basicité est due aux fonctions amino et amide.
- ✓ Les acides aminés totaux dissous interviennent pour 80 à 95% de l'azote dans les fractions hydrophobes.
- ✓ Les hydrates de carbone, ou glucides, ainsi que les acides aminés totaux interviennent pour une faible part dans le COD.
- ✓ Le glucose est le sucre majoritaire dans les différentes fractions des matières organiques naturelles

I.3.2. En Algérie :

Les eaux de surface algériennes sont caractérisées par une charge organique assez élevée. De point de vue qualité en vue de l'alimentation en eau potable ; les eaux de surface sont généralement de qualité passable à mauvaise. Les classes extrêmes de potabilité apparaissent rarement. La dégradation de la qualité des eaux est visualisée en période des basses eaux pour

devenir mauvaise à saveur peu désagréable. En général, l'amélioration de la qualité des eaux ne se fait qu'en saisons froides et pluvieuses. Le tableau 06 présente la charge organique exprimée en DBO et en DCO de quelques eaux de surface à travers l'Algérie, le tableau 07 montre la charge organique exprimé en substance humique, absorbance en UV et oxydabilité au $KMnO_4$ de quelques eaux de surface de l'Est algérien.

Tableau 06: Charge organique de quelques eaux de surface à travers l'Algérie
(Octobre 2005). (A.N.R.H, 2005)

<i>Région</i>	<i>Barrages</i>	<i>DBO₅ mgO₂/l</i>	<i>DCO mg O₂/l</i>	<i>MO mgO₂/l</i>
O U E S T	Fergoug	12,3	50	7,5
	Bouhnifia	11,3	60	6,0
	SMBA	12,3	50	7,1
	Merdja-S-A	-	-	-
	Ouizert	4,7	20	9,2
	Gargar	13,3	50	6,7
	Cheurfa	34,3	100	22,5
	Boughrara	13,5	60	9,3
	Beni Bahdel	9,9	40	9,3
	Mefrouch	14,7	60	6,2
	Sidi Abdelli	4,3	20	4,1
	Bakhadda	12,3	50	25
	Sarno	-	210	30,0
	Sikkak	5,1	20	9,0
T	Kramis	19,5	80	5,6
	Dahmouni	18,5	70	30
C E N T R E	Keddara	1,5	22	5,7
	Ghrib	-	23,2	6,9
	Bouroumi	-	32,5	22
	Boukourdane	-	13,9	4,5
	Deurdeur	-	32,5	6,5
	Lekhal	-	27,8	6,5
	Harreza	-	23,2	4,9

	Fodda	-	46,4	12,2
	Sidi Yakoub	-	9,3	7,0
	Oued Mellouk	-	32,5	5,8
E S T	Ain Zada	4,3	43	14,1
	H-Grouz	2,3	34	13,2
	Zardezas	2,7	31	12,6
	Ain Dalia	2,4	15	10,7
	Cheffia	1,4	18	5,4
	Guénitra	1,7	19	9,2
	H. Debagh	2,7	24	7,6
	Mexa	2,1	15	7,6
	Beni Zid	3,2	13	8,4
	Zit Amba	5,7	25	9,4

Source : Agence Nationale des Ressources Hydrauliques

Tableau 07: Charge organique de quelques eaux de surface de l'Est algérien exprimée en substance humique, absorbance en UV et oxydabilité au KMnO₄.
(HARRAT , 2007)

	<i>Substance humique (mg/l)</i>	<i>Oxydabilité au KMnO₄ (mgO/l)</i>	<i>Absorbance en UV λ =254 nm</i>
Zardézas	3,58	6,4	0,062
Beni zid	3,94	4,95	0,082
Zit amba	5,10	10	0,086
Ain dalia	3,8	5,15	0,061
Hammam debagh	4,64	12,85	0,121
Guénitra	4,9	4,55	0,082
Chefia	11,25	9,4	0,208
Mexa	27,41	15,88	0,410
Foum el gharza	3,32	4,95	0,070
Fontaine des gazelles	1,57	3,35	0,071
Beni haroun	5,83	13,85	0,136

I.4. CONCLUSION

La matière organique contenue dans les eaux de surface regroupe un nombre important de composés appartenant à des familles chimiques très variées. Les substances humiques représentent la fraction organique la plus importante. Ces substances sont définies comme un mélange complexe de matières organiques naturelles qui incluent dans leurs structures des chaînes aliphatiques et aromatiques portant des substituants oxygénés (COOH, OH). La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique essentielle des eaux de surface.

Les substances humiques (acide humiques et fulviques) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l. Les substances humiques représentent en moyenne 30 à 50 % du carbone organique dissous (COD) et parfois 90% dans certaines eaux colorées. Leur présence dans les eaux est gênante. Elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisant par chloration à des composés organohalogénés souvent toxique.

Les indicateurs de la présence de la MON les plus utilisés sont le carbone organique total (COT) ou le carbone organique dissous (COD) et l'absorbance ultraviolet à une longueur spécifique, soit 254nm (UV-254). Ces deux paramètres (COT et UV-254) sont complémentaires l'un de l'autre: le COT fournit des indications sur la quantité de la MON présente et disponible pour la réaction et le UV-254 indique plutôt sa réactivité, soit sa tendance à former des SPD, puisque que c'est un indicateur des liens aromatiques contenus dans les substances humiques. Dans les deux cas, une augmentation de la valeur de ces paramètres tend à favoriser la formation des SPD. D'autre part, il est prouvé que pour certains types d'eau, ces deux paramètres peuvent être fortement corrélés.

CHAPITRE II

REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE DANS L'EAU

II.1. INTRODUCTION

Dans le milieu naturel, la matière organique aquatique est composée principalement de macromolécules (acides fulviques et humiques), associée à de petites molécules organiques. Ces dernières peuvent interagir avec les substances humiques par différentes interactions (Forces Van Der Waals, complexation, ...) et modifier leur comportement. De même, toutes ces substances organiques peuvent complexer diverses substances de nature minérale et notamment métallique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à l'interaction de la matière organique naturelle avec les constituants minéraux et organiques de l'eau, ainsi qu'à leurs réactivités avec les réactifs de traitement des eaux, et l'influence de la structure de ces composés sur les mécanismes de la réactivité.

II.2. INTERACTION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE AVEC LES CONSTITUANTS MINERAUX ET ORGANIQUES DE L'EAU

II.2.1. Interaction de la matière organique naturelle avec les métaux dans la nature

La charge des substances humiques est toujours négative ou nulle, d'intensité variable suivant le pH du milieu et provient de la dissolution des groupements fonctionnels. La nature de ces groupements fonctionnels est relativement bien connue car elle a fait l'objet de nombreuses études en raison de leur implication dans la complexation des cations métalliques. Les substances humiques possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles : carboxyles (COOH), phénolique et/ou alcooliques (OH), carbonyles (C=O) ainsi que des groupements amines (NH₂). Les groupes acides COOH et OH contribuent en majorité à la nature acide des substances humiques, avec les groupements COOH dont la proportion est le plus souvent supérieure à 50%. La concentration en groupements fonctionnels acides dans les substances humiques exprimée en moles de groupements titrables rapportés au carbone organique, est généralement comprise entre 4,1 et 10 $\mu\text{mol H}^+$ / mg COT (carbone organique total) (BERGELIN et al., 2000).

Des résultats en spectroscopie infra-rouge ont confirmé que les groupes COOH ou plus précisément carboxylates (COO⁻) jouent un rôle prédominant dans la complexation des métaux par les substances humiques. Les AF du fait de leur charge importante sont les plus réactives vis-à-vis des métaux. L'affinité des métaux pour les substances humiques suit dans

la plupart des travaux, l'ordre décroissant suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (STEVENSON, 1977).

Les substances humiques peuvent former avec les métaux différents types d'association suivant la concentration en métal et le métal impliqué (ANDREUX, 1997 ; HATIRA et al., 1990 ; STEVENSON, 1977) :

1. Réaction d'un COOH avec le métal pour former un complexe monodenté.
2. Réaction entre deux groupes COOH voisins pour former des complexes types phatale.
3. Réaction entre un groupe COOH et un groupe OH voisin pour former des complexes type salicylate.
4. Attraction électrostatique et formation d'une liaison hydrogène entre l'ion métallique hydraté et un groupe OH.

Les différents complexes peuvent se former entre groupes appartenant au même polymère ou entre groupes appartenant à des polymères différents pour former des liaisons intermoléculaires qui peuvent conduire à l'agrégation des polycondensats (HTIRA et al., 1990). Ces réactions peuvent avoir lieu simultanément. La réaction (4) conduit à la formation de complexes de sphère externe. Les réactions (2) et (3) décrivent la formation de complexes de sphère interne qui sont plus stables que les complexes de sphère externe.

De nombreux travaux ont montré que la sélectivité et la force de liaison des métaux par les substances humiques dépendent en partie de la quantité de métal disponible pour la liaison et de la quantité de métal complexé. Par exemple, différentes études ont montré que la force de liaison des métaux par les groupes fonctionnels des substances humiques diminuait lorsque la concentration en métal complexé augmentait (STEVENSON et al., 1993 ; LOGAN et al., 1977).

Les études utilisant la spectrophotométrie ESR ont permis de montrer l'existence de deux niveaux de liaison des métaux. Lorsque la teneur en métal est faible, les liaisons covalentes sont préférentiellement former pour donner des complexes bidentés ou monodentés alors qu'à des concentrations plus élevées, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques (ROSS, 1994). Par ailleurs, le type de complexes formés et/ou la force de liaison avec laquelle les métaux vont être complexés par les groupes fonctionnels des substances humiques dépendent de l'état électronique des sites de complexation, des chaînes aliphatiques associées, et de la

présence éventuelle d'un noyau aromatique et, de la géométrie du site fonctionnel. Le pH et la force ionique du milieu vont aussi affecter les processus de complexation.

Les substances humiques jouent un rôle important dans la biodisponibilité et le transport de l'aluminium sous forme de composés stables et plus ou moins solubles. De nombreuses études ont été menées sur la complexation de l'aluminium par les substances humiques (ELKINS K. et NELSON J, 2002 ; RENOLDS D. M et AHMAD S. R, 1995). Plus particulièrement avec l'acide fulvique de masse molaire plus faible et de structure un peu moins complexe que l'acide humique.

La disponibilité de l'ion Al^{3+} et de ses monomère hydratés ($Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ pour les plantes diminue lorsque les ions sont complexés par les substances humiques. Cela est d'autant plus vrai que le complexe métallo-organique a une faible solubilité en milieu aqueux. Malgré la rétention de Al^{3+} par les acides humiques, une certaine quantité d'aluminium reste toujours disponibles dans le sol et est susceptible de former, avec d'autres composés organiques et inorganiques de petite tailles et par conséquent plus mobiles (RUBINI et al., 2002), des composés solubles et donc transportable vers d'autres environnement.

Les différents sites de complexation que l'on peut rencontrer dans les acides humiques n'ont pas le même pouvoir complexant vis-à-vis de l'aluminium. L'affinité de ces ligands pour l'ion métallique augmente avec la basicité du groupe donneur : d'une manière générale les groupements ayant le plus grand pKa auront donc la plus grande affinité pour l'ion Al^{3+} .

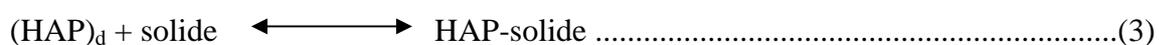
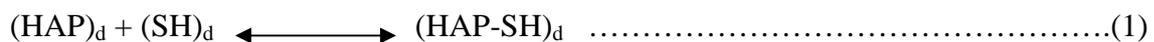
Parmi les principaux groupements chélateurs de l'acide humique, on retrouve la fonction acide carboxylique, le groupement catéchol et le groupement hydroxy_carbonyle. Chacun de ces sites de chélation piège le métal en formant une pince autour de lui. Ces pinces sont plus ou moins grandes suivant le type de site et donc ne peuvent pas chélater tous les métaux, tout dépendra de leur taille et de leur environnement électronique. Par exemple, l'aluminium qui est de petite taille peut se fixer sur tous les sites.

Le pouvoir complexant de l'acide humique est très important, il peut non seulement facilement fixer les ions métalliques mais aussi complexer de petites molécules. Si l'acide humique est un bon complexant pour les métaux nécessaires au développement des plantes, il l'est aussi pour certains métaux issus de l'activité humaine (aluminium, plomb, zinc, cadmium, mercure...).

II.2.2. Interaction de la matière organique naturelle avec les composés organiques

Les substances humiques (SH), constituant 25 à 50 % du carbone organique dissous (COD) des eaux de surface (THURMAN, 1985), sont aussi présentes dans les sédiments. Ces acides polyélectrolytiques, qualifiés d'humiques ou fulviques selon leur solubilité aqueuse à pH inférieur à 2, sont produits par la décomposition des molécules organiques d'origine animale et végétale contenue dans les eaux. Leur structure macromoléculaire polyfonctionnelle varie selon leur origine biologique et leur processus de formation mais présente toujours des capacités complexantes à l'égard des métaux (BUFFLE et DELADOEY, 1982) et des propriétés amphiphiles leur conférant un rôle important dans le transport des micropolluants aromatiques (RAV-ACHA et REHBUN, 1992 ; CABANISS et al., 2000). La matière humique présente en effet des propriétés hydrophobes rendant possible les interactions soluté-soluté avec des composés organiques non ioniques (PEURAVUORI, 2001).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) interagissent avec les substances humiques dissoutes ou fixées sur les colloïdes et sédiments, les substances humiques amphiphiles aussi peuvent recouvrir les colloïdes minéraux (argileux ou siliceux) avec une affinité dépendante de leur poids moléculaires apparent (SPECHT et al., 2000), de la nature du minéral et du pH de la solution (ZHOU et al., 1994). La nature et la quantité de matériel humique fixé au minéral peuvent alors perturber l'adsorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur le solide. Les différentes interactions entre les solutés (HAP_d et SH_d) et le solide peuvent se résumer par les équilibres suivants :



L'équilibre (4) représente globalement les interactions des solutés humiques et aromatiques polycycliques en phase liquide et avec solide. La nature et la concentration de composés humiques en solution peuvent ainsi influencer la thermodynamique ou la cinétique de désorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques du solide (SCHITT et al., 1999).

Les colloïdes naturels sont dans la majorité des cas revêtus d'un film de substances humiques (ZHOU et al., 1994). Cette gangue organique est alors susceptible de modifier les phénomènes de sorption des HAP sur le solide.

Des essais de sorption du pyrène ont été menés à pH et force ionique identique, en solution aqueuse dépourvue d'AH, sur de la kaolinite préalablement mise en contact avec une solution aqueuse d'acide humique ; lorsque la surface de la kaolinite est recouverte de composés humiques, sa capacité à fixer le pyrène est fortement modifiée. La quantité de pyrène adsorbé diffère de celle fixée sur la kaolinite pure. Les molécules d'acide humique à la surface de l'argile semblent alors perturber la formation de microcristaux de pyrène.

Les pesticides, provenant de l'activité agricole et des rejets industriels et urbains recouvrent un ensemble de substances chimiques (naturelle ou synthétiques) utilisées pour détruire diverses espèces animales ou végétales considérées comme nuisibles. Ces composés étant peu solubles dans les eaux, les risques de pollution par ruissellement ou drainage sont donc limités. Leurs associations avec les substances humiques (KHAN, 1972) peuvent cependant modifier leur activité entraînant notamment une augmentation de leur solubilité et donc de la pollution des eaux (AYELE et al., 1989 ; FABRE et al., 1990).

Toutefois ces associations ne dépendent pas seulement de la nature du pesticide, mais sont fortement influencées par l'origine même des substances humiques (MALCOM et MC CARYHY, 1986 ; AYELE et al., 1989).

Ayele et al., 1989, ont montré l'influence des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur CAP ; les substances humiques sont utilisées à des concentrations de 0 à 30 mg/l en mélange avec l'atrazine (5mg/l) sur CAP (20 mg/l) pour des pH de 5,6 ; 7,0 et 8,8. La vitesse d'adsorption de l'atrazine à pH acide est plus importante en présence de substances humiques. La figure 10 montre l'influence des acides humiques et des acides fulviques sur l'adsorption de l'atrazine.

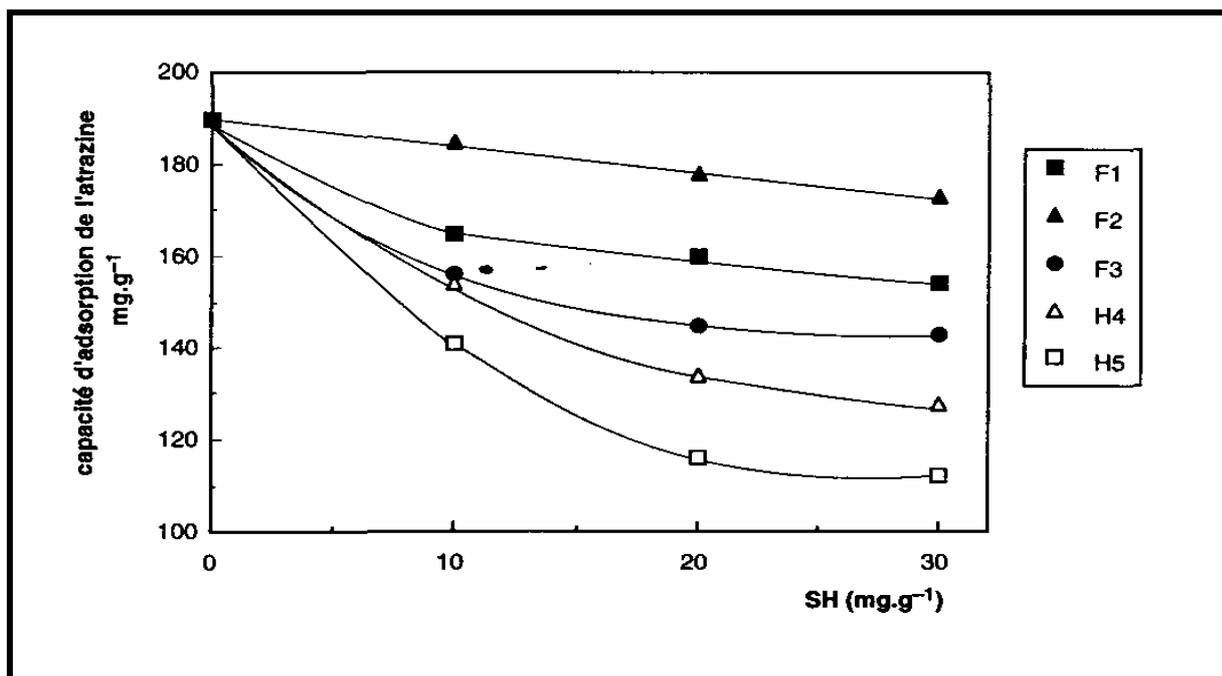


Figure 10: Influence des acides humiques et fulviques sur l'adsorption de l'atrazine (5 mg/l) sur CAP (20 mg/l) (AYELE et al., 1989)

II.3. INTERACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE AVEC LES REACTIFS DE TRAITEMENT DES EAUX

II.3.1. Interaction de la matière organique naturelle avec les métaux de coagulants

Le développement du thème agrégation s'est effectué initialement autour du procédé de coagulation-floculation utilisé dans la production d'eau potable. Au cours de cette opération, une quantité suffisante d'un sel métallique hydrolysable est ajoutée à une eau de surface dans un réacteur sous agitation contrôlée afin de rassembler les matières colloïdales organique et minérales qu'elle contient sous la forme d'agrégats sédimentable. Les phénomènes mise 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...).

Même lorsqu'elle s'effectue dans des conditions contrôlées en laboratoire, l'hydrolyse des sels d'aluminium et de fer conduit à la formation d'espèces hydrolysées dont les précurseurs ne sont pas toujours identifiés de manière certaine. C'est le cas du polycation Al_{13} , formé d'un aluminium central en position tétraédrique et entouré de douze aluminiums en coordinence

octaédrique, pour lequel les trimères d'aluminium proposés pour rendre compte de sa formation, n'ont pas encore été expérimentalement isolés.

Un cas particulièrement intéressant concerne la matière organique naturelle dont les rendements d'élimination dépassent rarement les 50 – 60% en milieu industriel. Dans la filière de potabilisation, cette matière organique est à l'origine de la production de produits potentiellement cancérigènes lors de l'étape de désinfection, et contribue à la prolifération bactérienne dans les réseaux de distribution. En utilisant un modèle de substance humique synthétisé à partir de l'oxydation d'un mélange catéchol-glycine, Bihannic et al., (2003) ont pu montrer en croisant les résultats obtenus par RMN de ^{27}Al et RMN-PC de ^{13}C , que le mécanisme de déstabilisation de l'acide humique synthétisé ne dépend pas du pH et de la concentration en coagulant (polycations Al_{13}). La seule modification majeure observée en fonction du pH correspond à l'ordre d'interaction des espèces coagulantes avec les groupements fonctionnels ionisés de l'acide humique modèle. Ainsi, à pH faiblement acide, ce sont les groupements carboxyliques qui fixent les polycations Al_{13} ; cependant, aux concentrations en coagulant plus élevées, il semble que la présence des polycations induise la déprotonation des sites phénoliques qui s'associent alors à leur tour avec les espèces coagulantes. A pH 8, l'ordre d'interaction est inverse : ce sont les groupements phénoliques qui s'associent en premier avec les polycations, les groupements carboxyliques participant plus tardivement à l'agrégation.

Un autre aspect de l'interaction espèce coagulant-matière organique concerne la reconformation des macromolécules humiques. En effet, comme les espèces coagulantes sont fortement chargées positivement et que la matière organique humique peut être assimilée à des polymères anioniques, une telle reconformation est susceptible de se produire au cours de l'agrégation. La spectroscopie de fluorescence utilisant la molécule de pyrène comme sonde a effectivement permis de montrer que les chaînes de macromolécules humiques se réarrangent au cours de l'agrégation en présence de polycations Al_{13} . A faible concentration en coagulant, des pseudo-micelles intra ou intermoléculaire apparaissent. Au-delà d'une certaine concentration, la tendance s'inverse et la structure initiale semble restaurée dans une certaine mesure (figure 11).

La mise en évidence de ce phénomène de reconformation permet alors de rediscuter du problème de rendement d'élimination de la matière organique naturelle lors de la coagulation-floculation des eaux de surface. En effet, les jar-tests montrent qu'à l'optimum de

coagulation, les espèces coagulantes neutralisent la totalité des groupements carboxyliques de la matière organique à pH 6, alors qu'à pH 8, la charge des macromolécules n'est que partiellement compensée. Cette équivalence des charges cationiques et anioniques à pH 6 s'explique aisément si l'on considère qu'une reconfiguration des polymères d'acide humique se produit au fur et à mesure de la fixation des polycations sur les macromolécules, ce qui facilite alors l'accès des sites ionisés aux espèces coagulantes. En revanche, à pH 8, il est probable que les clusters d' Al_{13} moins chargés, déterminent un réarrangement plus lent des polymères d'acide humique, ce qui conduit à une neutralisation partielle des macromolécules. Ce même raisonnement étendu à une distribution en taille des macromolécules suggère que les polymères de grande taille se réarrangeant lentement sont neutralisés avant les polymères de plus petite taille se reconfigurant plus rapidement. Un tel phénomène pourrait expliquer que les acides humiques soient plus facilement éliminés que les acides fulviques dans les eaux de surface.

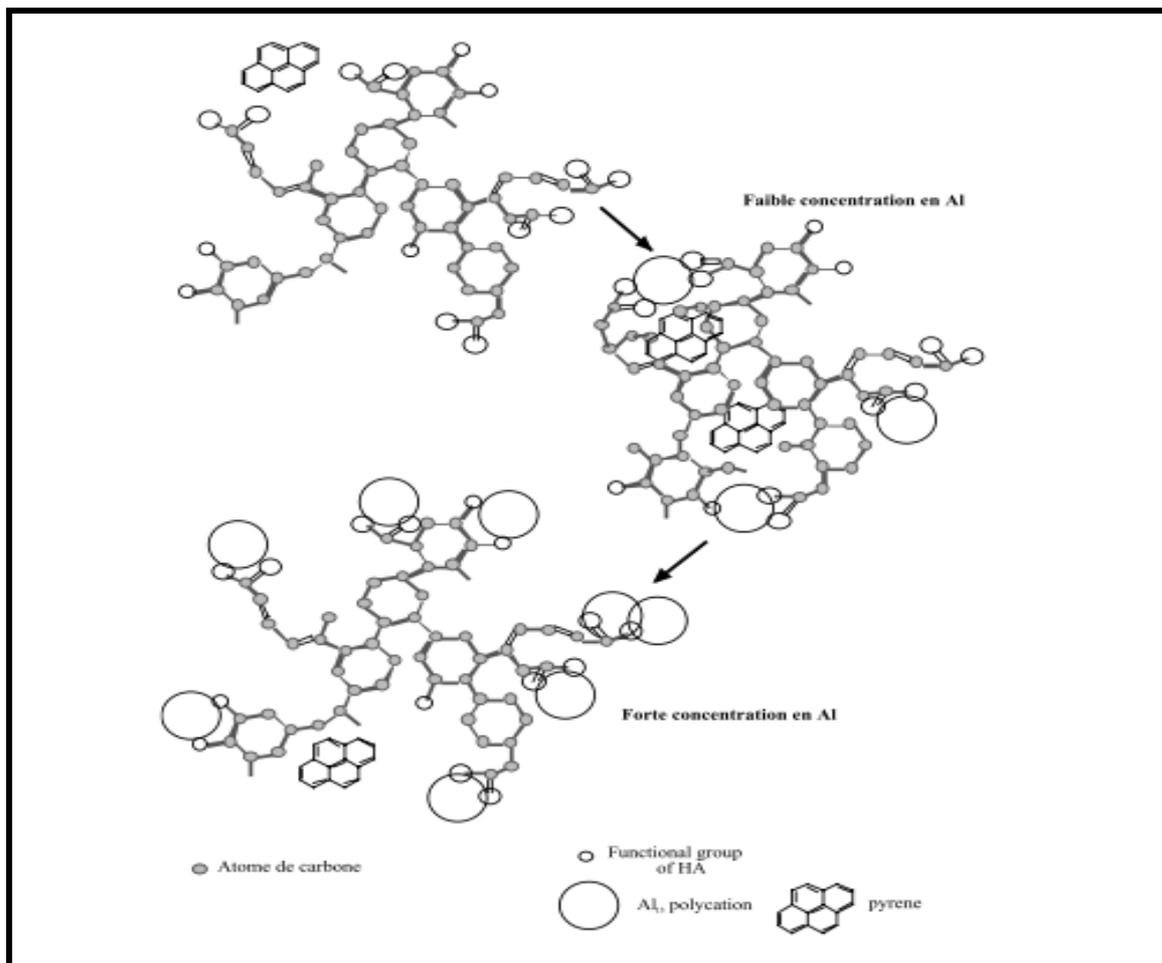
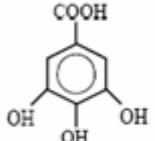
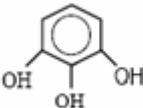
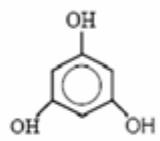


Figure 11: Diagramme schématisant la reconfiguration des macromolécules humiques avec l'addition de polycations Al_{13} (BIHANNIC et al., 2003) ;

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés organiques dissous à raison de 5mg/l en eau distillée (acide gallique, pyrogallol et phloroglucinol) (tableau 08). Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. Les résultats présentés sur la figure 12 montrent que les rendements d'élimination des molécules organiques évoluent différemment selon la structure chimique des composés (REZEG et ACHOUR ; 2005). Nous pouvons ainsi distinguer que le pourcentage d'abattement du phloroglucinol est faible. Ce composé présente un léger optimum pour 10 et 30 mg/l en sulfate d'aluminium. Par ailleurs, la catégorie des composés de type acide gallique et pyrogallol sont bien éliminés. A l'optimum, l'élimination de l'acide gallique atteint 72,58% alors que celle du pyrogallol atteint 53,58%. Ces rendements sont observés respectivement pour une dose de 90 mg/l et 5 mg/l en sulfate d'aluminium. De plus il faut remarquer que le pourcentage d'abattement de l'acide gallique se stabilise au-delà de l'optimum.

Tableau 08 : Structures des composées organiques étudiées (REZEG et ACHOUR, 2005)

Acide gallique	Pyrogallol	Phloroglucinol
 <p>Masse molaire = 172,12g</p>	 <p>Masse molaire = 126,11g</p>	 <p>Masse molaire= 162,14g</p>

En se référant aux données bibliographique (LEFEBVRE et LEGUBE, 1993 ; RAHNI, 1994 ; SEMMENS et AYERS, 1985), les composés aromatiques présentant une seule fonction acide ou deux ou trois fonction non contiguës (fonction en position méta ou para) ne sont pas bien éliminés. C'est le cas du phloroglucinol (REZEG et ACHOUR ; 2005). Par ailleurs, l'élimination importante obtenus dans le cas de l'acide gallique et du pyrogallol confirment que la présence de deux fois deux groupements acides en contiguës (COOH ou OH) facilite l'élimination des molécules organiques par coagulation-floculation.

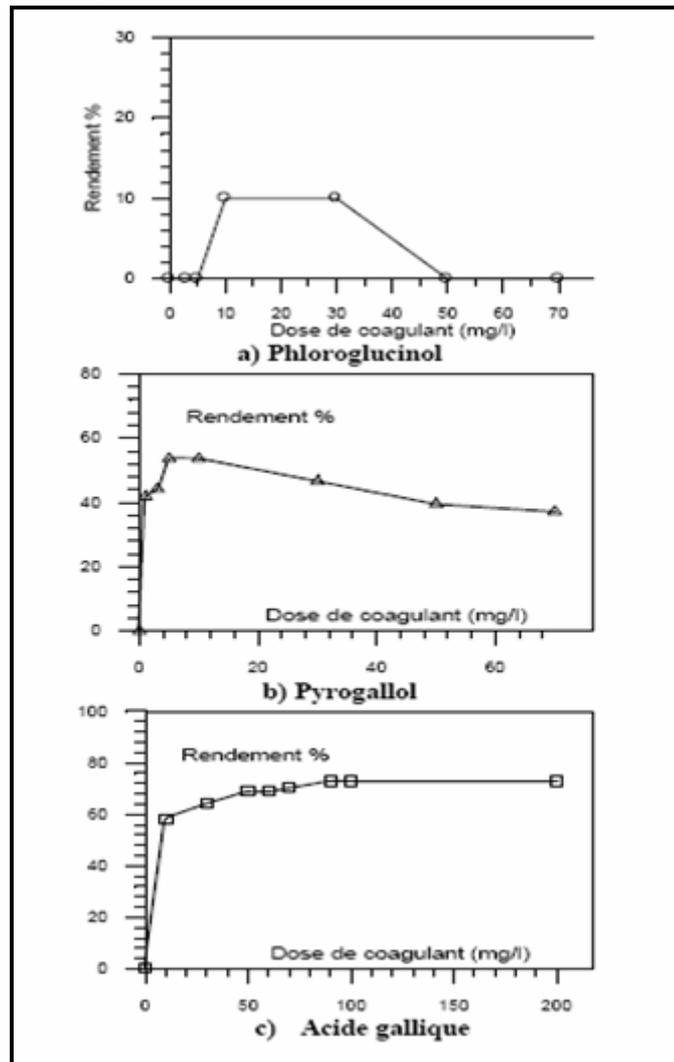


Figure 12 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination d'acides organiques (5mg/l) (REZEG et ACHOUR, 2005).

Deux grands types de mécanismes se distinguent (LEFEBVRE, 1990, LEFEBVRE et LEGUBE, 1993) pour expliquer les interactions entre la matière organique et les oxo-hydroxydes de fer ferrique et d'aluminium. Le premier correspond aux réactions de la matière organique à la surface des oxo-hydroxy-métalliques solides. Il s'agit pour ce dernier mécanisme du phénomène d'adsorption qui pourra s'établir par différents types de réactions. Le second mécanisme envisage des réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques.

La coagulation du phénol et du catéchol (20 mg/l) en eau distillée par les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondant à l'optimum de leur élimination a été réalisée pour une gamme de pH entre de 2 et 11 (HECINI et ACHOUR, 2008). L'ajustement du pH a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Il faut remarquer qu'à pH optimal, l'amélioration des

rendements est appréciable, surtout pour le catéchol. Ainsi les valeurs des rendements optima passent de 13,54% et 26,70% à pH non ajusté à 14,35% et 39,56% à pH = 7 et 9 respectivement pour le phénol et le catéchol. 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 en fonction de leur pKa et d'autre part la spéciation du coagulant (forme solubles ou insolubles, chargées ou neutres). Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (JEKEL, 1986 ; RAHNI, 1994 ; ACHOUR, 2001 ; REZEG 2004) concernant l'élimination de molécules organiques pour des pH se situent globalement entre 5 et 7 selon la structure du composé ainsi que la nature du coagulant.

II.3.2. Interactions de la matière organique naturelle avec les oxydants

L'emploi de l'oxydant est fondamental aussi bien dans le traitement des eaux souterraines que des eaux de surface. Les critères bactériologiques constituent encore un des objectifs de la chaîne de traitement d'une eau destinée à la consommation. Cependant, certains oxydants chimiques et notamment le chlore peuvent intervenir sur les substances minérales et organiques des eaux (DORE, 1989).

Depuis une trentaine d'années, il a été établi par certains auteurs qu'une faible fraction de chlore introduit dans une eau de surface en vue de leur préoxydation ou de leur désinfection conduit à la formation des composés organohalogénés volatils et non volatils (DORE, 1989 ; ROOK, 1974).

L'évolution globale de la matière organique en cours de la chloration présente un abattement très faible en carbone organique total (COT) inférieur à (5 à 10%), car peu de molécules subissent une oxydation totale jusqu'au stade de CO₂. (MERLET, 1986 ; CROUE, 1987)

En solution aqueuse, le chlore réagit sur de nombreux composés organiques, suivant des réactions d'addition, de substitution et d'oxydation pour conduire à des produits de structures très variables (DORE, 1989 ; ACHOUR, 2001 ; BACHA et al, 2006)

Avec les composés aromatiques, il peut conduire à des réactions de substitution électrophiles, d'hydroxylation, de décarboxylation, de polycondensation, d'addition sur les doubles liaisons (DORE, 1989). Ces réactions conduisent à la formation des produits organohalogénés de structures très variables et en particulier les trihalométhanes (THM) (ACHOUR, 1992 ; THIBAUD, 1987). La formation de THM dépend de la quantité de matières organiques

présentes dans les eaux et les teneurs de ces différents composés sont très variables et dépendent essentiellement de la nature des eaux et des conditions de chloration : pH, taux de chloration, temps de contact et la température (ROOK, 1974 ; THIBAUD, 1987).

En solutions synthétiques et en absence de tout composé réducteur, les substances humiques présentent des consommations en chlore suffisamment importantes, de l'ordre de 0,6 à 0,8 mg Cl₂/mgSH (ACHOUR et GUERGAZI, 2002).

Les consommations en chlore mesurées sur des solutions synthétiques de composés organiques simples à pH = 7, indiquent que la réactivité des composés aliphatiques, même avec des fonctions oxygénées (alcools, acides carboxyliques, cétones,...) reste limitée. Des consommations inférieures à 0,1 mole de chlore par mole de produit organique sont observées (MURPHY et ZALOUM, 1975 ; DE LAAT et al, 1982).

Cependant, certaines structures ayant des groupements fonctionnels azotés (amines, acides aminés) peuvent réagir rapidement avec le chlore en formant des chloramines organiques plus ou moins stables selon le composé et le pH du milieu (MARTIN, 1979 ; ALOUINI et SEUX, 1987). Ainsi, les demandes en chlore indiquent des valeurs de 2 moles par fonction NH₂ présente dans la structure des acides aminés aliphatiques (alanine, asparagine) (DORE, 1989).

Les plus fortes demandes sont obtenues dans le cas de la tyrosine qui présente un cycle aromatique activé par un groupement donneur hydroxylé (DE LAAT et al, 1982 ; ACHOUR, 2001). En effet, de nombreuses recherches effectuées ces dernières années confirment l'influence des substituants sur la réactivité des dérivés aromatiques (MURPHY et ZALOUM, 1975 ; ROOK, 1980 ; DE LAAT et al, 1982). Les plus forts consommateurs de chlore sont ainsi des composés aromatiques possédant des groupements actifs (OH, NH₂, NR₂,...) tels que le phénol, l'aniline et leurs dérivés (5 à 12 moles de Cl₂ par mole de composé organique) (DE LAAT et al, 1982 ; ACHOUR, 2001).

Des travaux de coagulation-floculation sur des solutions synthétiques pour l'élimination des substances humiques en présence d'une étape préalable de chloration (AFOUFOU et ACHOUR, 2004) montrent l'action oxydative du chlore sur les substances humiques produit ainsi des dérivés chlorés ou non chlorés tels les trihalométhanes (THM), des acides, des acides aromatiques ou aliphatiques.

Les fortes taux de chloration et le temps de réaction plus ou moins longs produisent en effet un clivage des polymères organiques en molécules plus petites ; les monomères formés peuvent être ensuite oxydés en acides mono ou dicarboxyliques. La réduction de l'efficacité de la floculation des substances humiques pourrait alors s'expliquer par la difficulté d'une partie des ions aluminium du coagulant à former des hydroxydes ou des humâtes d'aluminium insolubles.

Il y'aurait donc une augmentation de la formation de complexes organoaluminiques solubles. La polarité des produits de la chloration des substances humiques pourrait également expliquer le fait que ces substances soient plus difficilement éliminables que les substances humiques dont ils dérivent. Par ailleurs, les dosages plus importants en coagulant après 24 heures de préchloration s'expliqueraient par une augmentation de la teneur en groupements carboxyliques.

Des travaux (VAN BREEMEN et al, 1979 ; LEVEBVRE et LEGUBE, 1990) avaient montré en effet le rôle des groupements COOH dans la stœchiométrie de la réaction de coagulation des substances humiques par le fer ferrique ou l'aluminium.

En fait l'action du chlore ou de l'ozone conduit à une diminution des masses moléculaires de la matière organique aquatique (HOYER et al, 1987 ; LEVEBVRE et LEGUBE, 1991).

II.4. CONCLUSION

La matière organique des eaux de surface constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structure très complexe de masse moléculaire élevée mais aussi des composées organique simples.

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes recherches effectuées sur la réactivité et la complexation de la matière organique naturelle avec les éléments minéraux, les métaux lourds, les composés organiques simples et les réactifs utilisées dans l'opération de traitement des eaux potables.

La matière organique qui se trouve dans les eaux de surface est principalement constituée de macromolécules (acides humiques et fulviques) complexes possédant de nombreuses fonctions carboxyles (COOH), phénoliques et ou alcooliques (OH), carbonyles (C=O) ainsi que des groupements amines (NH₂), pouvant complexer les éléments minéraux.

Les processus de coagulation-floculation a fait apparaitre divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter, les réactions intervenant entre des molécules organiques, micropolluant organique ou minérale et des cations utilisés en coagulation floculation, entraînent la formation de complexes moléculaires, ces complexes, une fois formés, auront un comportement différent de celui de la molécule seule.

CHAPITRE III

EFFET DE TRAITEMENTS CLASSIQUES DE POTABILISATION SUR LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE

III.1. INTRODUCTION

La qualité et la stabilité d'une eau potable sont en grande partie liées à sa teneur en matières organiques résiduelles, mesurée par des paramètres globaux, tels que le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) ou l'absorbance des rayonnements UV à une longueur d'onde de 254 nanomètres. Une teneur élevée en matières organiques résiduelles en sortie de filière de traitement peut, d'une part engendrer, après désinfection, la formation de sous produits de désinfection comme les trihalométhanes (THM) et l'apparition de goûts et d'odeurs, et d'autre part contribuer, par apport de nutriments, à une reviviscence bactérienne dans certaines portions de réseau. Pour atteindre les objectifs de potabilisation et d'élimination des matières organiques, les traitements conventionnels, mis en œuvre sur les usines de production d'eau potable à partir d'eaux de surface, correspondent à des modifications physico-chimiques ou biologiques. Les principaux procédés de traitement interviennent au cours du prétraitement, traitement de clarification, traitement de désinfection et affinage.

Au cours de ce chapitre, nous décrivons donc les principales étapes du traitement des eaux de surface. Nous insisterons sur l'étape de clarification par coagulation-floculation qui constitue un traitement fondamental pour une eau destinée à la consommation.

III.2. PROCÉDES DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE

III.2.1. Description générale d'une chaîne classique de traitement d'eaux de surface

Les eaux à visée de potabilisation pour la consommation humaine sont de différentes natures ; les eaux souterraines constituent 22 % des réserves d'eau douce soit environ 1000 milliards de m³ (CARDOT, 1999). Elles sont généralement d'excellente qualité physico-chimique et bactériologique. Néanmoins, les terrains traversés en influent fortement la minéralisation. Les eaux de surface se répartissent en eaux courantes ou stockées (stagnantes). Elles sont généralement riches en gaz dissous, en matières en suspension et organiques, ainsi qu'en plancton. Elles sont très sensibles à la pollution minérale et organique.

Le principal objectif d'une station de production d'eau potable est de fournir un produit qui satisfait à un ensemble de normes de qualité à un prix raisonnable pour le consommateur.

L'efficacité du traitement adopté dépendra de la façon dont sera conduite l'exploitation de l'usine de traitement. Pour atteindre l'objectif souhaité, l'exploitant devra d'une part respecter certains principes élémentaires pour assurer le contrôle du processus de traitement et le

contrôle de l'eau traitée, et d'autre part disposer d'un certain nombre de moyens technique et humains (VALENTIN, 2000).

Le schéma classique d'une station de potabilisation d'une eau de surface est généralement constitué des phases suivantes :

- ✓ Prétraitement
- ✓ préoxydation
- ✓ Traitement de clarification
- ✓ Traitement de désinfection.
- ✓ Affinage.

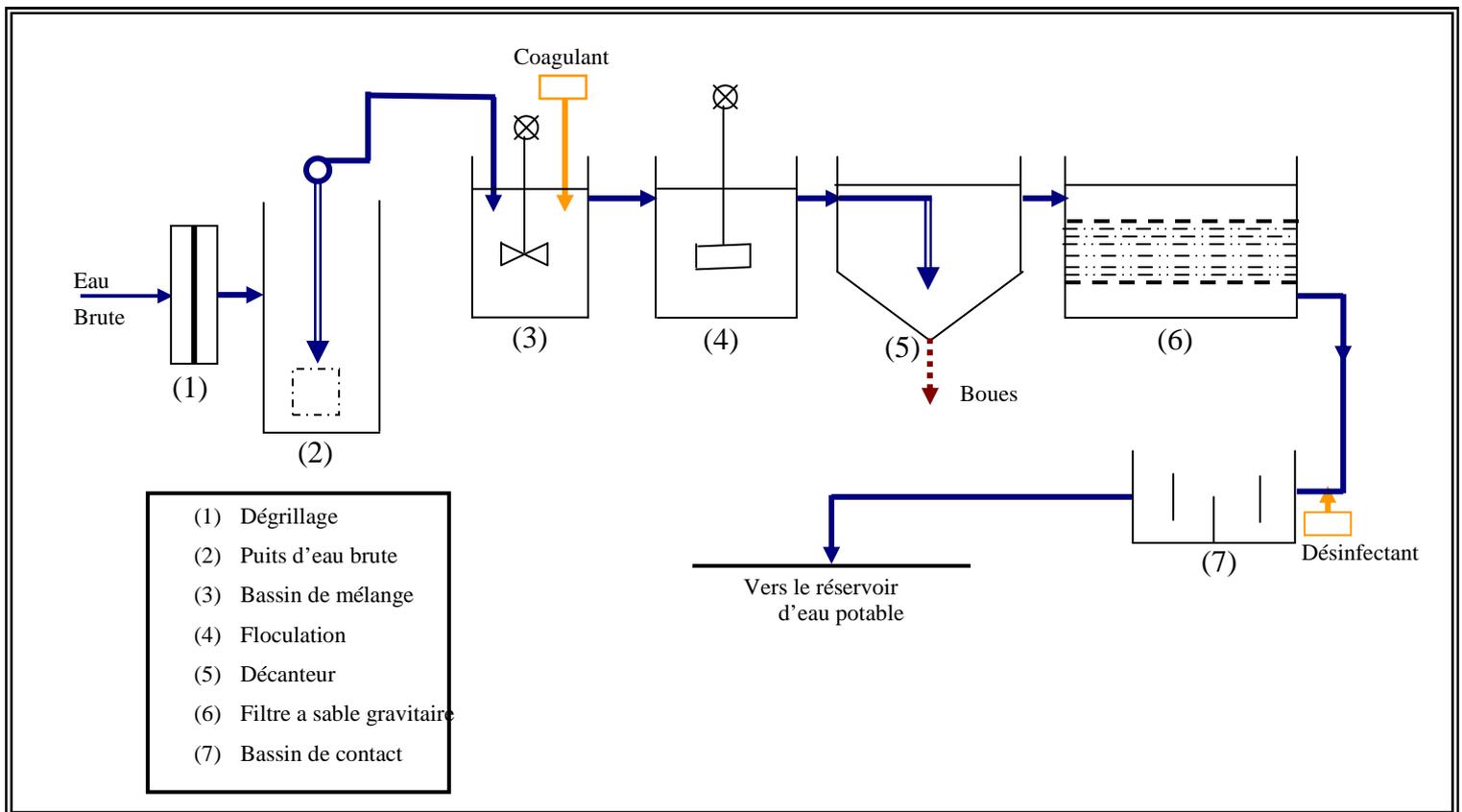


Figure 13: Schéma classique d'une station de potabilisation des eaux de surface.

(DESJARDINS, 1997)

III.2.1.1. Prétraitement

Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement comportant un certain nombre d'opérations physiques ou mécaniques. Il est dessiné à extraire de l'eau brute la plus grande quantité possible d'éléments, dont la nature ou la dimension constituerait un gêne pour les traitements ultérieurs.

Les opérations de prétraitement peuvent comporter un dégrillage, un dessablage ou un tamisage, un débouage, un déshuilage.

Selon la qualité de l'eau brute, une station de traitement peut comporter une ou plusieurs de ces opérations (DEGREMENT, 1989 ; BEAUDRY, 1984 ; VALIRON, 1984).

III.2.1.2. Préoxydation

L'oxydation est une opération essentielle à tout traitement des eaux. Elle est toujours incluse en fin de filière au niveau de désinfection.

À l'issue du prétraitement, on a une eau relativement propre mais qui contient encore des particules colloïdales en suspension. Celles-ci n'ont en elles-mêmes rien de dangereux. Il nous arrive souvent de consommer de l'eau en contenant: le thé, le café ou le lait qui sont chargés en matières organiques, mais qui s'oxydent spontanément en présence d'air. On va les détruire dans la mesure du possible par une oxydation. Celle-ci peut être faite de trois façons différentes:

- ✓ Ajout du chlore (préchloration).
- ✓ Ajout du dioxyde de chlore.
- ✓ Ajout d'ozone (préozonation).

La préchloration est effectuée avant le procédé de clarification. Le chlore est le plus réactif et le plus économique, mais il a comme inconvénient de former avec certains micropolluants des composés organochlorés du type chloroforme ou des composés complexes avec les phénols du type chlorophénol dont le goût et l'odeur sont désagréables. (CIDF-L. DES EAUX, 2000)

Le chlore ou ses dérivés sont fréquemment utilisés afin d'assurer la désinfection de l'eau potable. Malgré la production de sous-produits de désinfection (SPDs) tels que les THMs, la

chloration représente un progrès majeur dans le traitement de l'eau et la protection de la santé publique. En effet, le chlore assure la destruction ou l'inactivation de nombreux micro-organismes pathogènes. De plus, sa rémanence dans le réseau de distribution prévient l'apparition de maladies d'origine hydrique (GALAL-GORCHEV, 1996). En raison de la forte réactivité du chlore, l'utilisation de ce réactif comme désinfectant induit également la transformation d'un certain nombre de micropolluants tels que les pesticides ou les cyanotoxines. Les SPDs générés et leur toxicité potentielle doivent donc être examinés avec attention.

Enfin, depuis quinze à vingt ans, on utilise comme oxydant l'ozone, qui non seulement a l'avantage de détruire les matières organiques en cassant les chaînes moléculaires existantes, mais également a une propriété virulicide très intéressante, propriété que n'a pas le chlore. Généralement utilisé en désinfection finale, cette technique peut être mise en œuvre en oxydation. Elle peut aussi être employée pour l'amélioration de la clarification. L'un des avantages d'une préozonation est l'oxydation des matières organiques, et une élimination plus importante de la couleur. Un autre avantage est la diminution du taux de traitement (taux de coagulant) dans les procédés de clarification. En somme, la préozonation est une solution de substitution à la préchloration. On évite ainsi les problèmes liés aux sous-produits de la chloration. Néanmoins ce procédé ne résout pas tous les problèmes car certaines algues résistent à l'ozone. De plus, son coût reste beaucoup plus élevé que celui du chlore. (NALCO, 1993).

III.2.1.3. Traitement de clarification :

Clarifier une eau, c'est la débarrasser de toutes les particules colloïdales et en suspension qui ont échappé au prétraitement et qui communiquent à l'eau une turbidité et une couleur indésirable. Elle s'effectue par : Coagulation-floculation, décantation et filtration.

III.2.1.3.1. coagulation-floculation

a. Définition

Le procédé de coagulation floculation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de transformer la suspension colloïdale en des particules plus importantes et aptes à sédimenter.

Cette transformation est le résultat de deux actions distinctes : (DEGREMENT, 1989 ; PACKHAM F et RATNAYAYKA. D, 1992)

- ✓ La déstabilisation des particules par neutralisation de leurs charges électriques, connue sous le nom de « coagulation ».

- ✓ La formation de flocons, dépendante du transport et de la mise en contact des particules déstabilisées constitue « la floculation »

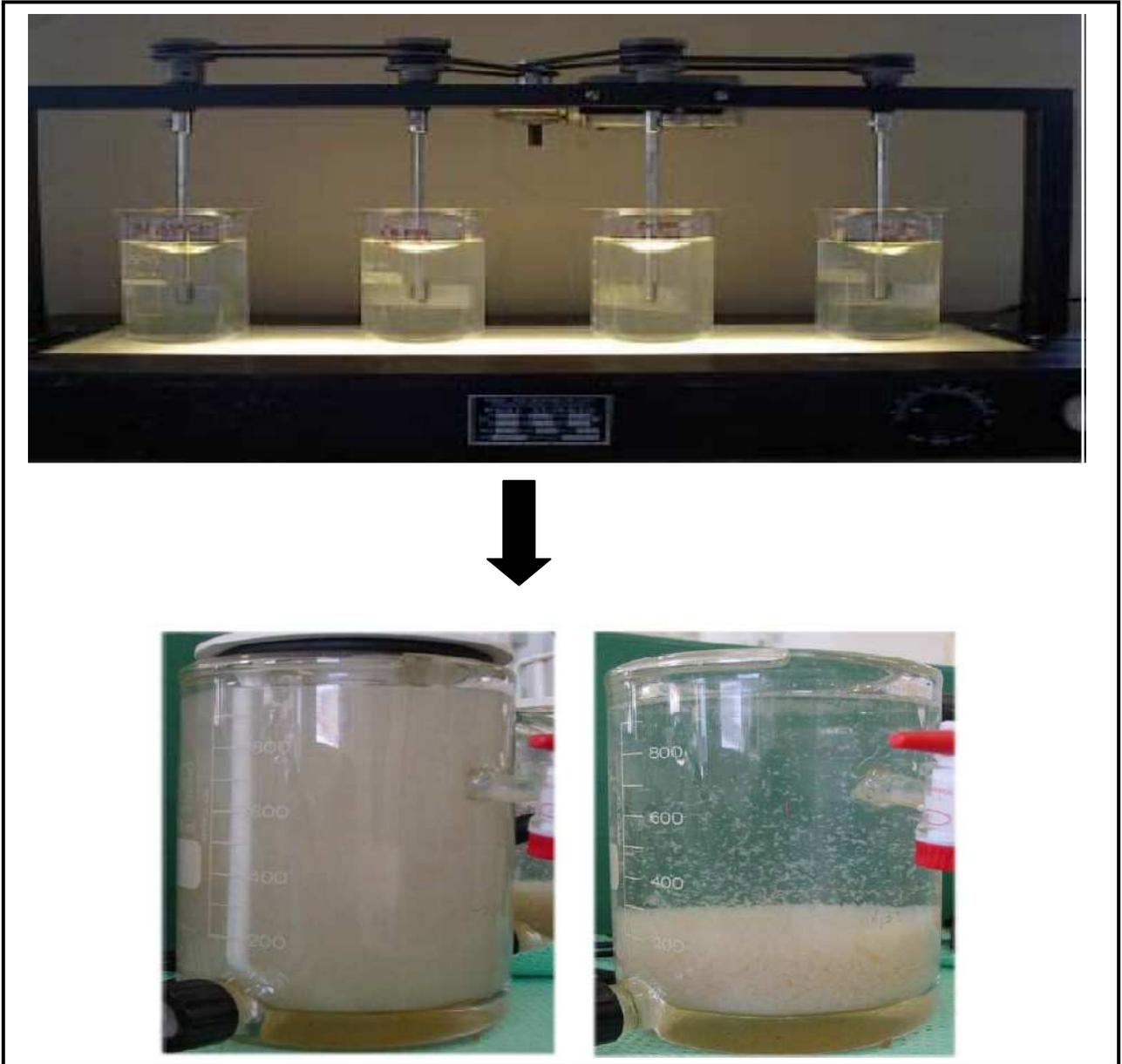


Figure 14: Essai de coagulation dans une usine de traitement des eaux.

b. Mécanisme de la coagulation-floculation

On peut considérer qu'il existe quatre grands mécanismes qui agissent individuellement ou ensemble dans la coagulation floculation (EDELIN, 1992 ; DESJARDINS, 1991 ; VIGOURET, 1985 ; BETTERO et LARTIGES, 1992).

- ✓ Réduction de l'épaisseur de la couche ionique : transportée par les particules, par augmentation de la force ionique de la solution.
- ✓ Neutralisation des charges ioniques : par ajout d'un réactif chimique contenant des contre ions du colloïde.
- ✓ Pontage entre les particules : par utilisation des polymères de haut poids moléculaire.
- ✓ Piégeage des particules : par formation de polymères d'hydroxydes minéraux volumineux.

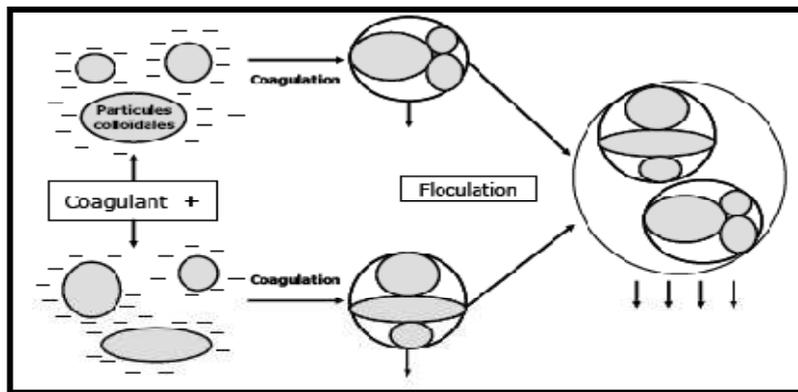
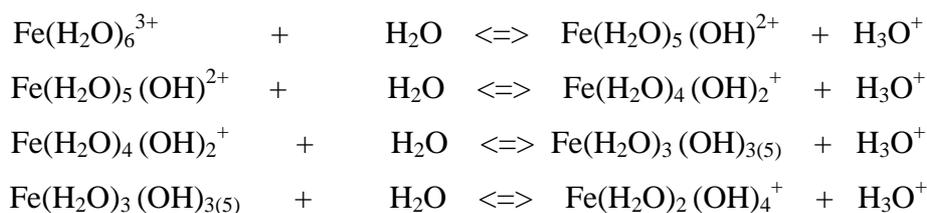


Figure 15: Coagulation –Floculation (HERNANDEZ DE LEON, 2006)

c. Réactions d'hydrolyse de Fe(III)

L'ion ferrique hydraté peut former des complexes oxo-hydroxo-ferriques polymérisés cationiques, non ioniques et anioniques par un ou plusieurs remplacements des molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes (LEFEBVRE, 1990).

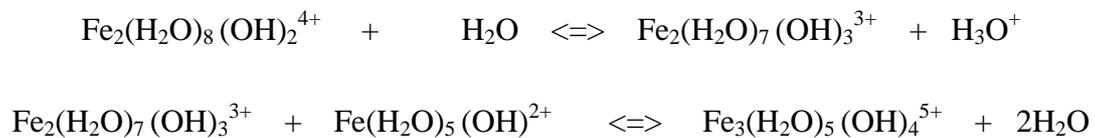
La première étape (réaction d'hydrolyse) conduit à la formation de monomères selon les réactions suivants :



Cette étape très conduit en seconde étape à des réactions de polymérisation sous l'influence de réactions d'olation (déshydratation) et d'oxydation (perte de protons). Il s'ensuit une formation d'espèces polymérisées multinucléaires. La plus simple réaction de polymérisation connue conduit à une espèce dimérisée par la réaction suivante :



La troisième étape est le « vieillissement » des polymères par modification chimique, augmentation de l'hydratation, etc. Ainsi, le dimère cité précédemment peut s'hydrolyser lentement puis réagir avec le monomère par les réactions suivantes :



Les temps de réaction de ces trois étapes sont de l'ordre de 10^{-10} s, 10^{-2} à 1 s et quelques secondes, respectivement (LEFEBVRE, 1990).

d. Réactions d'hydrolyse d'Al (III)

Avec l'aluminium, une situation analogue à celle du fer(III) peut être décrite, bien que l'hydrolyse de Al(III) soit apparemment plus compliquée que celle de l'ion ferrique (STUMM et MORGAN, 1962). Les sels d'aluminium sont très facilement hydrolysés, mais l'acidité de l'ion aluminium hydraté est moindre que celle de l'ion ferrique.

Conformément aux concepts décrits pour le fer(III), on admet que les réactions d'hydrolyse de Al(III) conduisent à la formation du monomère de charge négative $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (STUMM et MORGAN, 1962).

Quant aux réactions de polymérisation, outre l'espèce dimérisée $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ qui a souvent été citée, plusieurs autres formules ont été proposées pour décrire les complexes oxo-hydrox polymérisés ioniques formés par l'aluminium. Nous citerons à titre d'exemple :



Signalons enfin que l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (insoluble) est beaucoup plus amphotère que l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'hydroxyde d'aluminium peut donc être facilement solubilisé aussi bien par une hausse qu'une baisse de pH.

e. Facteurs influençant la coagulation

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelation, comme le pH, les sels dissous, la température et la couleur.

e.1. 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.

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. (JEKEL, 1986)

e.2. Influence des sels dissous

Les sels contenus dans une eau exercent les influences suivantes sur la coagulation et la floculation : (JEKEL, 1986), (LEVEBVRE, 1990)

- a. modification de la plage du pH optimale ;
- b. modification du temps requis pour la floculation ;
- c. modification de la quantité de coagulant requis ;
- d. modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

On a constaté que l'addition d'ions sulfates, SO_4^{2-} , élargissait la plage de pH optimale vers l'acidité, alors que l'addition d'orthophosphates, déplaçait, sans l'élargir, la plage de pH optimale vers l'acidité.

A partir d'observations expérimentales, on peut par ailleurs affirmer que :

- a. La coagulation à l'aide de sels d'aluminium ou de fer est davantage affectée par les anions que par les cations. Ainsi, les ions sodium, calcium et magnésium exercent une influence minime sur la coagulation ;
- b. Les anions élargissent vers l'acidité la plage de pH optimale. Cette influence est d'autant plus marquée que la valence des anions est élevée.

e.3. Influence de la température de l'eau

On dispose de peu d'information en ce qui concerne l'influence de la température de l'eau sur la coagulation. Toutefois, 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. On peut surmonter de diverses manières les difficultés dues à une diminution de la température de l'eau :

- a. On effectue la coagulation dans les plages de pH optimale pour cette eau à cette température.
- b. On augmente la quantité de coagulant, ce qui pour effet d'accroître la probabilité de collisions entre les particules et d'élargir la plage de pH optimale.
- c. On augmente la turbidité de l'eau (par addition de glaise), afin d'alourdir le floc, ou on ajoute un aide-coagulant (silice activée ou polyélectrolyte) pour alourdir et renforcer le floc.

e.4. Influence du coagulant

Le choix du coagulant peut influencer les caractéristiques de la coagulation. Ainsi, même si l'alun est le coagulant le plus fréquemment utilisé, il peut être avantageux de le remplacer par du sulfate ferrique. Ce dernier procure en effet à plusieurs eaux une plage de pH optimale plus large que celle due à l'alun. De plus, pour un même pH élevé, le sulfate ferrique est moins soluble que l'alun. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration

optimale, pour une eau donnée, qu'après avoir effectué des essais en laboratoire (LEFEBVRE et LEGUBE, 1993)

e.5. Influence du mélange

Au cours de la coagulation et de la floculation, on procède au mélange des produits chimiques en deux étapes. A la première étape, le mélange est énergique et de courte durée (120 s au maximum) : c'est le mélange rapide. Ce mélange a pour but principal de disperser les produits dans la totalité du volume d'eau à traiter. On effectue le mélange rapide en injectant les produits chimiques dans une zone de forte turbulence ou en utilisant des équipements de mélange mécanique. Un mélange rapide inadéquat entraîne en général un accroissement de la quantité de produits chimiques nécessaires.

A la deuxième étape, le mélange est lent et il a pour but de favoriser les contacts entre les particules de floc, de turbidité et de couleur. 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 (elle varie en général de 30 à 60 min).

e.6. Influence de la turbidité

La turbidité des eaux de surface est en grand 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 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 :

- a. Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir une certaine quantité de floc.
- b. 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.
- c. 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.

- d. La matière organique adsorbée sur les particules de glaise n'exerce aucune influence sur la quantité de coagulant nécessaire.
- e. 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.
- f. La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.
- g. 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.

III.2.1.3.2. La décantation

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente des MES et des colloïdes (rassemblé sous forme de floc après une étape de coagulation floculation). Il est bien connu que les particules en suspension sédimentent en fonction de leur taille, donc pour obtenir une bonne décantation, il est nécessaire d'augmenter le diamètre des particules d'où l'utilité impérieuse du phénomène de coagulation-floculation. (DEGREMONT, 1989).

La technique de décantation a évolué depuis les décanteurs statiques (circulaires ou rectangulaires, raclés ou non raclés...) jusqu'aux appareils modernes qui possèdent une zone de réaction où l'on met en contact l'eau brute et ses réactifs avec les boues déjà existante : on trouve là les appareils à circulation des boues et les appareils à lit de boues (MOUCHET., 1991). Les derniers développements dans ce domaine ont abouti au cyclofloc, au lit fluidisé et à actifloc, dernier-né de la technique et qui permet de produire 40 m³ d'eau par m² et par heure (EDELIN.,1992)

III.2.1.3.3. La filtration

La filtration est un procédé de séparation solide/liquide qui utilise le passage à travers un milieu poreux (filtre ; la plus courante est le sable) qui retient les particules en suspension dans l'eau brute ou l'eau prétraité (floculée et décantée). A mesure que les particules solides atteignent la couche filtrante, elle se déposent et absorbent les matières minérales ou organiques qui arrivent ultérieurement (KEMMER, 1984). Ceci peut conduire à la formation

d'un film biologique. Avec le temps, il y a diminution du diamètre des pores du filtre, on dit qu'il y a colmatage.

Pour la filtration à grand débit, on utilise les matériaux granuleux (sable, anthracite) ; on distingue deux grands types de filtration qui se différencie par la vitesse de filtration.

$$V = Q/S = \text{Débit qui passe au travers du filtre} / \text{Surface horizontale du filtre}$$

- ✓ Filtration lente qui a l'avantage d'être une opération facile mais présente plusieurs inconvénients tels que la nécessité d'une grande surface et l'exigence d'une eau dont la turbidité est faible, la vitesse de filtration est environ 7 m/j et ne dépasse pas 10 m/j.
- ✓ Filtration rapide : où la vitesse est supérieure à 3 m/h (72m/j), avec environ de 5 m/h (120 m/j).

III.2.1.4. Traitement de désinfection

L'objectif de cette phase de traitement est la destruction des germes pathogènes en vue de l'obtention d'une eau bactériologiquement pure. On procède physiquement par l'addition de réactifs tels que le chlore et ses dérivés, l'ozone, le brome et l'iode (DEGREMENT., 1991).

Le chlore est le plus fréquemment utilisé comme désinfectant final, avant refoulement de l'eau dans le réseau ; il permet d'achever la désinfection de l'eau et de protéger le réseau contre les développements bactériens vu sont effet rémanent (MOUCHET., 1991, DESJARDINS., 1991).

Le chlore présent en outre l'intérêt d'éliminer l'ion ammonium lorsque le taux de traitement atteint ce qu'on appelle le point critique ou break point. Il a donc été longtemps utilisé en prétraitement, mais cette pratique tend maintenant à être abandonnée car, en réagissant avec les substances organiques présentes dans l'eau, le chlore conduit à la formation de composés organohalogénés indésirables (chlorophénols, trihalométhanes) (DE LAAT et al.,1982 , MOUCHET., 1991, ACHOUR S et MOUSSAOUI K., 1993).

III.2.1.5. Affinage

Pour un perfectionnement de la qualité de l'eau traitée, on procède à l'affinage visant à éliminer les micropolluants qui existent déjà dans l'eau ou qui se sont formés au cours du traitement (cas des halométhanés) et qui n'ont pas été totalement abattus par la coagulation-floculation.

Cet affinage est réalisé par le phénomène d'adsorption, généralement sur du charbon actif. Celui-ci est mis en œuvre soit en poudre au cours de la floculation et sera par la suite évacué avec la boue, soit sur lit sous forme de grains, habituellement utilisé après filtration sur sable (DEGREMENT., 1991, BEAUDRY., 1984).

III.3. PROCÉDES D'ADSORPTION

III.3.1. Généralités sur le procédé d'adsorption

Dans les chaînes de traitement des eaux, le procédé d'adsorption intervient pour l'affinage au niveau tertiaire. Il constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces (KRUIHOF, 1994 ; ROBERT, 1989).

Le terme adsorption désigne un phénomène de transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle l'adsorbant a tendance à se lier avec une certaine énergie. La fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes. Une distinction entre deux types de forces attractives permet de différencier deux types d'adsorption qui sont la chimisorption et la physisorption.

La chimisorption est caractérisée par l'établissement de liaison covalente avec un caractère ionique plus au moins prononcé. L'énergie mise en jeu dans ce cas, est alors une énergie de liaison et le processus est souvent irréversible. L'adsorption physique ou physisorption se fait par des forces d'interactions physiques et se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (RUTHVEN, 1984 ; CHITOUR, 1992).

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes :

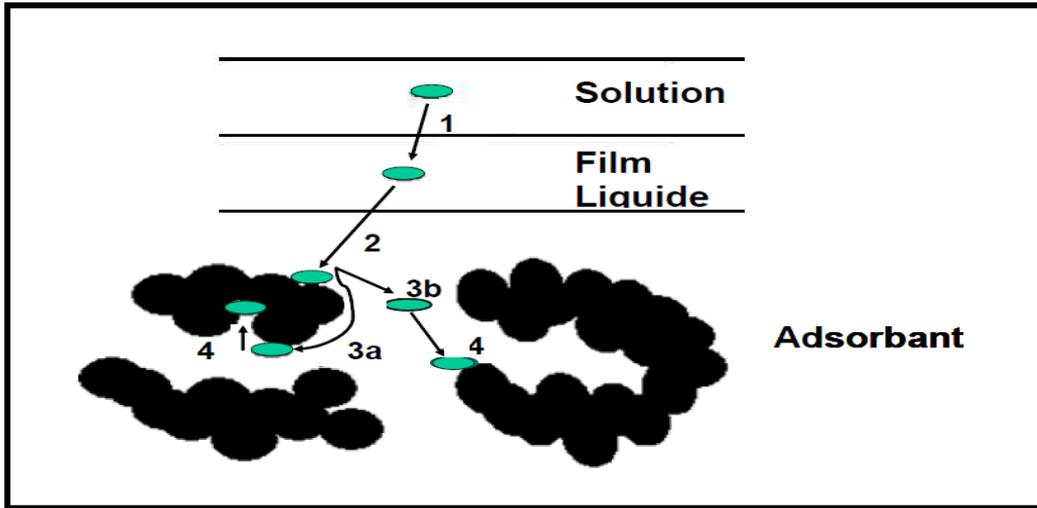


Figure 16: Les étapes de l'adsorption. (SPOSITO, G,1989).

- ✓ **1^{ère} étape** : Transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- ✓ **2^{ème} étape** : Transfert de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- ✓ **3^{ème} étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
- ✓ **4^{ème} étape** : **Adsorption dans un micropore. Etape très rapide.**

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbant.

III.3.2. Rétention de la matière organique sur différents adsorbants

III.3.2.1. Adsorption sur charbon actif

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants. (DESJARDINS, 1997)

De nombreux matériaux sont utilisés pour la fabrication du charbon actif. Parmi les matières premières, on peut noter, noix de coco, noyaux d'abricot, la lignite, tourbe, huile et déchets agroalimentaires, résidus de pétrole, noyaux de dattes (BANSAL, 1988 ; GEORGOVA et al, 1993 ; MONTAGNON, 1981)

III.3.2.1.1. Caractéristique du charbon activé

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en fixant et en le faisant s'accumuler à sa surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores engendrés par l'activation du charbon. Il va sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur.

La principale utilité de la filtration sur charbon CAB est évidemment l'enlèvement de composés organiques biodégradables (SERVAIS et al, 1989 ; BOONET et al, 1991 ; PREVOST et al, 1991 ; MERLET et al, 1992) ou, pour utiliser un terme plus technique, de carbone organique dissous biodégradable (CODB) qui constitue la portion de matière organique biodégradable par les bactéries hétérotrophes aérobies. Ce type de traitement est donc approprié pour éliminer les sous-produits biodégradables engendrés par l'ozonation utilisée comme moyen de désinfection (BABLON et al., 1991).

L'utilisation de la filtration sur CAB pour l'enlèvement de CODB à l'usine de production d'eau potable a comme principal avantage de réduire le potentiel de croissance microbienne dans les réseaux de distribution (PREVOST et al, 1996 ; SERVAIS et al, 1992b ; SERVAIS et al, 1995 ; VOLK et al. 1992 ; VOLK et al. 1996). De plus la filtration sur CAB favorise également la biodégradation de composés organiques réactifs avec le chlore utilisé fréquemment comme désinfectant avant la distribution de l'eau potable. Ainsi, la filtration sur

CAB permet de réduire la demande en chlore de l'eau traitée, de stabiliser le résiduel de chlore dans le réseau de distribution et de limiter la formation de sous-produits de désinfection lors de la chloration (BABLON et al., 1991 ; PREVOST et al, 1992a ; SHUKAIRY et SUMMERS, 1992).

III.3.2.2. Adsorption sur argile

Les travaux de Wackeham et al. (1984a et b) ont montré que l'interaction entre les MO et les argiles dans les colonnes d'eau agit indirectement sur la préservation des produits organiques, en réduisant leurs temps de transfert et donc les risques de recyclage par le zooplancton et les bactéries.

Ensminger et Giesecking (1942) les premiers ont émis l'hypothèse que les argiles au-delà de leur rôle indirect dans la préservation des MO labiles, pourraient jouer un rôle majeur dans les processus de fossilisation des MO, en empêchant leurs recyclages. Selon eux, l'intercalation dans l'espace interfoliaire assurerait la préservation des MO. Cette hypothèse est reprise par van Veen et Kuikman (1990) qui interprète ce mécanisme de préservation plutôt comme une protection stérique des MO par encapsulage dans les pores interparticulaires. Plusieurs travaux enfin suggèrent que les interactions organo-argileuses permettraient de diminuer la disponibilité des MO aux faunes benthiques et bactériennes (SUGAI et HENRICHS, 1992; MAYER, 1994; GU et al., 1996; HEDGES and KEIL, 1995).

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années (BRIGATTI *et al.*, 1995; BEREKET *et al.*, 1997; AUBOIROUX, 1998; MARCOS, 2001). Ceci explique, en particulier, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau (PONS *et al.*, 1981, TESSIER, 1984 ; etc).

A l'heure actuelle un des principaux objectifs de l'étude des interactions argile/polluant concerne l'utilisation des argiles comme barrière de surface. Les propriétés spécifiques des argiles (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement.

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- ✓ La couche tétraédrique;
- ✓ La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

L'organisation structurale (CAILLERE *et al.*, 1982) des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

III.3.2.2.1. Adsorption sur bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable au toucher et sa teinte est blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu (ABDELWAHAB, 1993 ; FRIPIAT *et al.*, 1971). En Algérie les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (Ouest Algérien). On révèle en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Moustaghanem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (ABDELWAHAB *et al.*, 1988).

Les bentonites sont des matériaux de minéralogie et de physico-chimie très variables. Ce sont des argiles dans lesquelles prédominent les minéraux du type montmorillonite. Les couches tétraédriques (Te) de silicate alterrent avec des couches octaédriques (Oc) constituées d'anions (oxygène et hydroxyle).

Pour la montmorillonite, les feuillets sont du type Te-Oc-Te et entre eux se placent divers cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ,...). Les bentonites sont caractérisées par une épaisseur pouvant varier jusqu'à 30 Å concernant le motif (équidistance réticulaire).

Les substitutions ioniques isomorphes sont à l'origine d'un excès de charges négatives à la périphérie du cristal. Pour compenser ce déséquilibre, des cations (Na^+ , Ca^{+2} ,.....) peuvent s'insérer à la surface de l'argile ou entre les feuillets. Ce sont les cations échangeables. Les bentonites seront sodiques, calciques ou magnésiennes selon le cation majoritaire. (GRIM, 1968).

Des bentonites permutées peuvent être obtenues par activation chimique avec des sels spécifiques minéraux ou plus rarement avec des cations organiques (MARCHAL et al, 1995; SMITH et GALAN, 1995).

III.3.2.3. L'adsorption sur alumine activée

Est une méthode approuvée pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, selon la circulaire française DG5/VS4 n°2000-166 du 28 mars 2000. Elle consiste à faire percoler l'eau à travers de l'alumine (Al_2O_3), matière poreuse capable d'adsorber les ions. L'efficacité de cette technique dépend de la composition de l'eau à traiter ; il y a en effet des phénomènes de compétition avec d'autres ions, comme les hydrogénocarbonates, la silice, le bore et le fer. La capacité de rétention peut varier de 0,3 à 45 g d'ion F^- par litre de matériau. L'alumine activée est préparée à partir de la déshydratation thermique des hydrates d'alumine Al_2O_3 . Les propriétés des aluminés activés sont dues en grande partie aux charges situées en surface. Suivant le pH de l'eau, les sites superficiels pourront fixer des anions, des cations ou des molécules organiques ionisables (KEMMER, 1984).

III.4. TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE EN ALGERIE

En Algérie, les eaux de surface constitue une part importante des ressources hydraulique et sont de plus en plus utilisées ces dernières années notamment au Nord du territoire car les réservoirs souterrains montrent une tendance à l'épuisement. Cependant, il est impératif de signaler que ces eaux n'ont pu faire jusqu'à présent l'objet d'analyses systématiques et régulières de contrôle ou de surveillance de pollution. Néanmoins, il convient de citer que certains paramètres physico-chimiques (pH, dureté, température, conductivité,...) sont analysées périodiquement par des laboratoires spécialisés tels que le laboratoire d'hydrochimie de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) ou les laboratoires régionaux rattachés aux entreprises de production d'eau potable.

D'autre part, des analyses plus spécifiques sont parfois effectuées en cas de pollution accidentelle (métaux lourds, détergents,...) (ACHOUR, 1992).

Il existe une dizaine de stations de traitement importantes, de différentes conceptions et qui sont en majeure partie de construction récente.

Les eaux traitées proviennent des :

- ✓ Barrages ou retenues qui comporte des prises d'eau et des galeries de répartition d'eau généralement dans plusieurs canaux (cas des barrages Ain Zada, Annaba et Médéa) (KETTAB, 1992 ; LAZERGUI et BOUGHDAOUI, 1987).
- ✓ Oueds ou des prises d'eau sont convenablement aménagées pour éviter la pénétration dans l'ouvrage du lit mobile de l'oued ; on cite le cas de la station de Médéa qui utilise les eaux de l'Oued Chiffa et Merdja, la station de Jijel alimentée par l'Oued Kessir (REHI et GAID, 1987).

La conception de la plupart des stations de traitement Algériennes répond au schéma classique (ACHOUR, 1997) :

- ✓ Une préchloration, souvent effectuée par le chlore gazeux et l'eau de javel.
- ✓ Une coagulation floculation ; le coagulant est injectée soit à la sortie de la conduite de refoulement ou dans des bassins de mélanges (station de Médéa et de Kaddara).
- ✓ Une décantation généralement statique (Médéa, Souk El Djemaa) et plus rarement à lit de boues (Annaba, Keddara).
- ✓ Une filtration rapide sur lit de sable.
- ✓ Une post-chloration à l'hypochlorite de sodium (Médéa, Souk El Djemaa) ou au chlore gazeux (Kaddara, Annaba).

Cependant, malgré leur nécessité, certaines opérations ne sont pas réalisées et ce suite aux problèmes rencontrés au niveau national, à savoir : l'arrêt de certains dispositifs, l'existence d'imperfections en génie civil ou de certains problèmes hydrauliques concernant les stations intermédiaires de refoulement ou les conduites d'amenées de diamètres trop faible (station de Médéa et de Annaba), manque de personnel technique et de main d'œuvre bien expérimentée ainsi que manque d'équipement de laboratoires.

Par ailleurs, il convient de signaler que la pluviométrie en Algérie est très variable selon les saisons ce qui influe sur la qualité et la quantité des eaux à traiter et par suite se répercute sur les modalités pratiques à mettre en œuvre pour le fonctionnement des stations (ACHOUR, 1997).

Des études (KETTAB, 1992 ; REHI et GAID, 1987, LAZERGUI et BOUGHEDAOU, 1987 ; ACHOUR, 1997) ont montré que les doses de réactifs (chlore introduit, chaux, coagulant,...) sont rarement optimales, ce qui influe négativement sur le rendement des stations.

III.5. CONCLUSION

Pour qu'une eau de surface soit potable, donc exempte de polluants chimiques et de microorganismes pathogènes, elle doit subir plusieurs modifications physico-chimiques et parfois biologiques. Différentes étapes de traitement sont alors agencées en filières de potabilisation (prétraitement, clarification, désinfection).

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit brièvement les étapes conventionnelles de potabilisation d'une eau de surface dans une station de traitement. Parmi les procédés de traitement exposés, la coagulation-floculation paraît comme une étape de clarification très importante ; elle vise essentiellement à éliminer les matières en suspension mais aussi divers polluants minéraux et organiques par ajout d'un réactif coagulant souvent accompagné par des adjuvants chimiques. La chloration, pratiquée en prétraitement ou en désinfection est un procédé qui est également largement utilisé et a un impact important sur la qualité de l'eau et la réactivité de la matière organique aquatique.

En Algérie, les stations de potabilisation sont agencées selon des schémas assez classiques. Mais le traitement des eaux de surface n'est pas toujours optimisé, notamment la coagulation-floculation et la chloration. En effet, les connaissances techniques limitées du personnel d'exécution et les conditions climatiques constituent les principales contraintes dans l'utilisation rationnelle des organes des stations de traitement.

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

CHAPITRE I

DONNEES SUR L'EAU DE BARRAGE ZIT EL AMBA

ET LA STATION DE TRAITEMENT DES EAUX

POTABLES D'AZZABA

I.1. INTRODUCTION

Sous la pression des besoins considérables, on est passé de l'emploi des eaux de source et de nappe à une utilisation de plus en plus poussée des eaux de surface. Pour améliorer leur qualité (potabilité), elles nécessitent des traitements appropriés c'est-à-dire leur faire subir des modifications physico-chimiques ou biologiques, dans une chaîne de traitement classique (DEGREMONT, 1989).

La station de traitement concernée par cette étude, est la station de production d'eau potable d'Azzaba, wilaya de Skikda, elle fournit de l'eau à plus de 90 000 habitants et à une capacité nominale de traitement de 300 l/s à partir de l'eau brute du barrage de Zit El-Emba.

Au cours de ce chapitre, nous essayons de faire la description de la station de production d'eau potable qui fait l'objet de notre étude, nous présentons également quelques données sur la qualité des eaux de cette station.

I.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE DU BARRAGE ZIT EL EMBA ET DESCRIPTION DE LA STATION DE TRAITEMENT D'AZZABA

I.2.1. Situation géographique du barrage de Zit El Emba et de la station de traitement

Le site du barrage se trouve sur l'oued El Hammam dans la wilaya de Skikda au Nord-est de l'Algérie, la superficie du bassin versant de ce barrage est 485 km². Le bassin a une forme compacte triangulaire et comprend la branche Est de l'oued El Hammam (2/5) de la superficie totale, et la branche Ouest de l'oued Mouguer (3/5) de la superficie totale. La digue du barrage est implantée dans la partie de la wilaya de Skikda et les majeures parties des eaux sont stockées dans la partie de la wilaya de Guelma.

Le barrage prend son nom au nom de l'agglomération de Zit Emba qui se trouve sur le versant droite de la vallée en amont du barrage. L'agglomération la plus proche est Bekkouche Lakhdar (Gastou) qui se trouve à 1,5 km du site du barrage. La ville de Skikda est à 55 km du site du barrage, la ville d'Annaba est à 60 km. Initialement le barrage Zit Emba a été destiné à l'irrigation des périmètres situés en aval du barrage dans la vallée de l'oued Kebir-Ouest, mais les dernières années la région souffre du déficit intense de l'eau potable et alors une partie des eaux accumulées a été destinée à la satisfaction des besoins de la population en eau potable.

La figure 17 montre la situation géographique du barrage de Zit El Emba et de la station de traitement des eaux potables, la figure 18 montre la carte du réseau hydrographique du bassin versant de Zit El Emba.

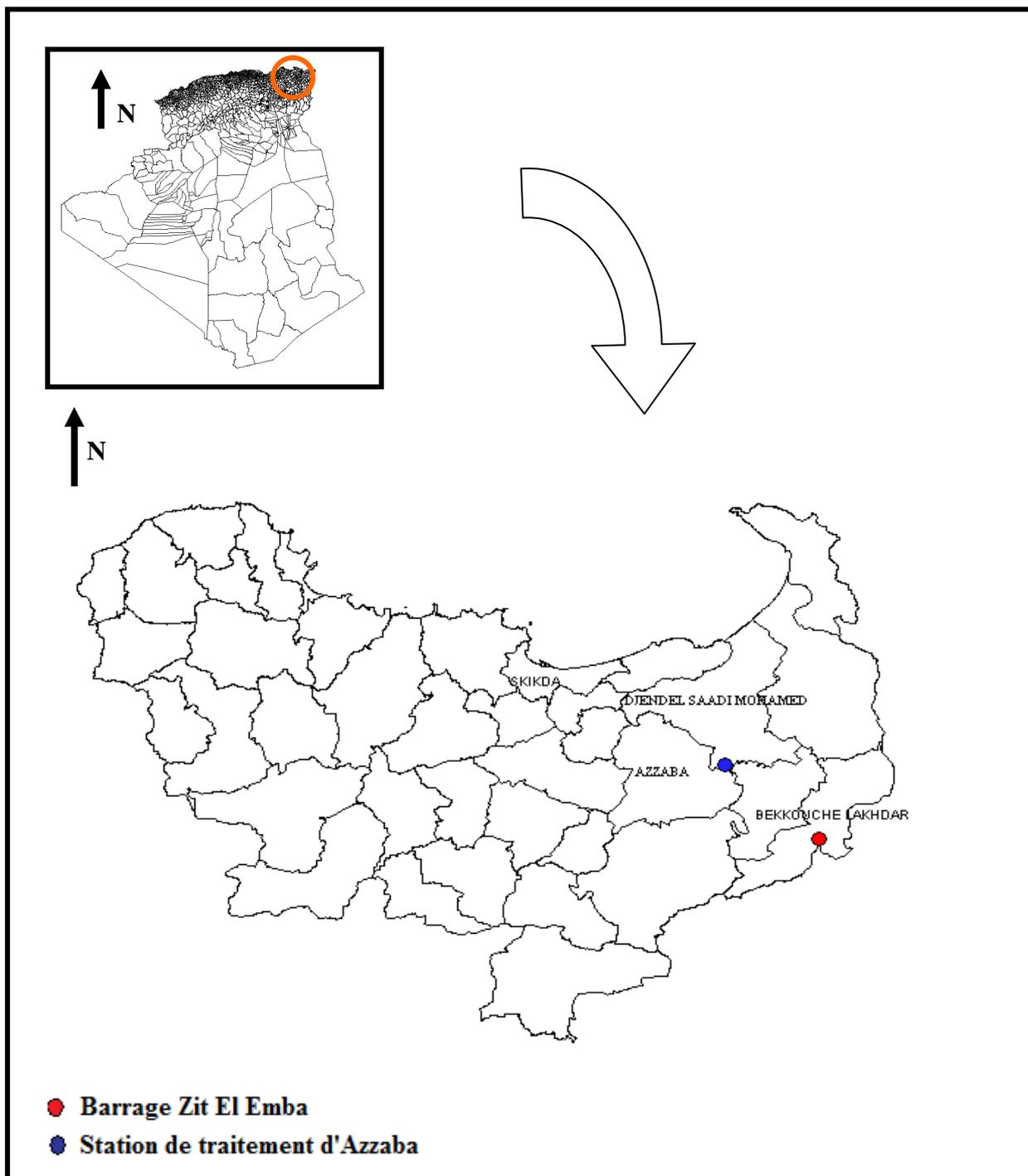


Figure 17 : Situation géographique du barrage de Zit El Emba et la station de traitement d'Azzaba.

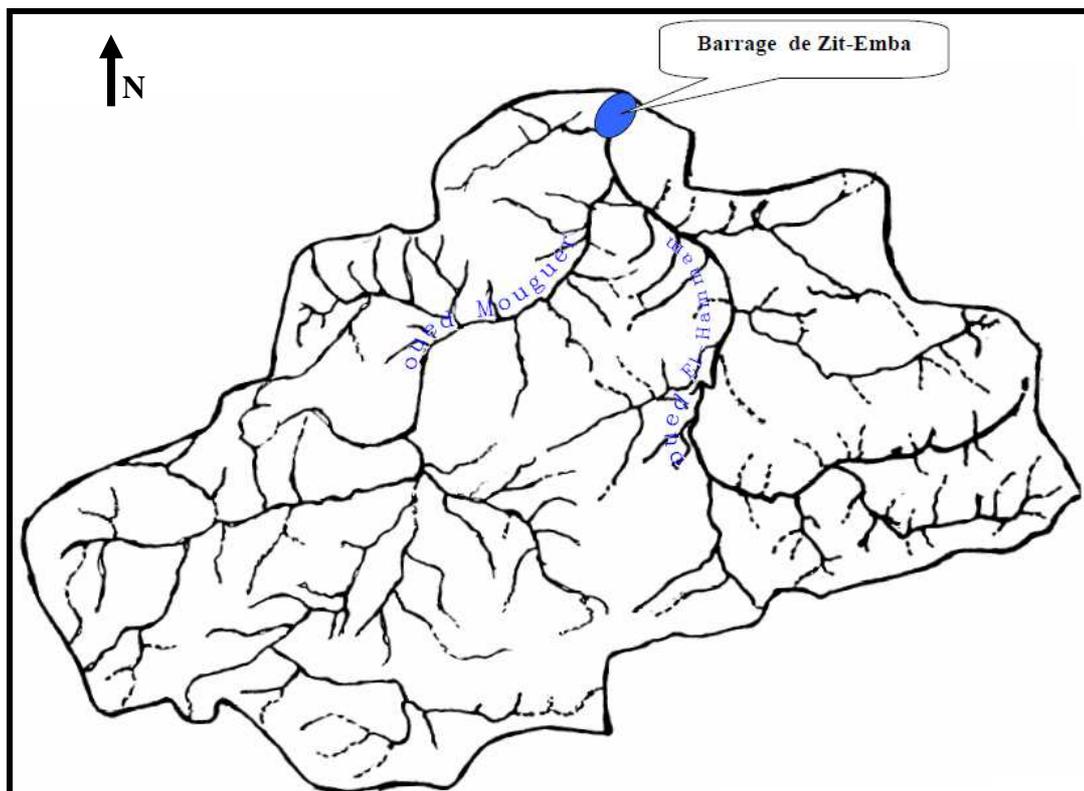


Figure 18 : Carte du réseau hydrographique du bassin versant de Zit El Emba.

I.2.2. Conditions climatiques

Les conditions climatiques de la région d'étude sont prédéterminées par la situation géographique, le caractère de la circulation de l'air, l'effet thermique de la mer et le relief environnant. Les caractéristiques principales des facteurs climatologiques sont données d'après les données des observations des postes pluviométriques et des stations météorologiques disposant des données les plus représentatives (BELHADJ, 2006).

Le bassin de l'oued El Hammam se trouve dans la région de la Méditerranée au climat subtropical qui se caractérise par un été sec et chaud et un hiver relativement doux et humide.

La température moyenne annuelle de l'air varie sur le territoire concerné de 17°C à 18°C. Le mois le plus froid est janvier dont la température moyenne est 9,1°C – 10,6°C. Parfois la température tombe brusquement jusqu'à (- 3°C). Le mois d'été le plus chaud est le mois

d'août, avec la température moyenne de 23,9°C – 25,7°C. Les températures extrêmes ont pu atteindre certaines années 46,3°C- 47,6°C (ADE, 2007).

La région étudiée est caractérisée par la répartition irrégulière des précipitations sur le territoire. Il existe une différenciation altimétrique bien nette qui s'exprime par l'accroissement de la pluviométrie en fonction de l'altitude.

La caractéristique des vents est donnée d'après les résultats des observations sur la station météorologique de Skikda. Les vents prédominants sur le territoire concerné sont ceux des quarts de Nord et de Sud. La vitesse maximale des vents est en hiver ; en été les vitesses sont plus modérées. La vitesse moyenne maximale est de 27m/s ; pendant les rafales, la vitesse peut atteindre 40 m/s (BELHADJ, 2006).

Les précipitations dans la région sont réparties inégalement, la pluviométrie augmente en fonction de l'altitude. Sur la majeure partie du bassin le total des précipitations ne dépasse pas 700 mm, elles peuvent atteindre 900 – 1200 mm sur la chaîne des montagnes qui encercle la surface du bassin versant.

I.3. DESCRIPTION DE LA STATION DE PRODUCTION D'EAU POTABLE D'AZZABA ET DIFFERENTS ETAPE DE TRAITEMENT

La station de traitement des eaux potables d'Azzaba a été conçue pour une capacité de 300 l/s, au niveau de la daïra d'Azzaba, dans la wilaya de Skikda, la figure suivante présente une vue de haut de la station étudiée.



Figure 19: Vue de haut de la station de traitement des eaux potables ; Azzaba, wilaya de Skikda (Source : ADE Skikda, 2007).

La station de traitement d'Azzaba a été mise en service en 2008. La chaîne de traitement des eaux arrivant du barrage de Zit El-Emba est constituée par les étapes de traitement suivantes :

- ✓ Prétraitement (Dégrillage et pré-chloration).
- ✓ Coagulation-floculation
- ✓ Filtration sur sable
- ✓ Post-chloration
- ✓ Stockage puis distribution
- ✓ Traitement des boues par hydratation sur les lits de séchages.

Dans la station d'Azzaba et après son passage dans la vanne de régulation, l'eau arrive par le bas dans un bassin de forme rectangulaire (brise charge). Les eaux brutes doivent généralement subir, avant leur traitement proprement dit, un prétraitement mécanique qui comporte une grille métallique, de section rectangulaire ; son rôle est de protéger les pompes et le matériel de l'unité de traitement.

Pour l'étape de pré-chloration, la quantité de chlore à injecter à l'amont de la station est fonction de la qualité de l'eau d'entrée et de son débit.

La floculation est réalisée dans trois bassins d'homogénéisation en parallèle, cette opération est obtenue dans chaque bassin par une rotation rapide puis moyenne puis lente, l'opérateur règle localement les vitesses de rotation des agitateurs de façon à former les floccs les plus lourds. La dose de coagulant est augmentée au fur et à mesure de l'augmentation de la charge de la matière en suspension et de la turbidité de l'eau brute.

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente des MES et des colloïdes, elle se fait dans 4 bassins rectangulaires à raclage des boues.

La filtration est un procédé de séparation solide/liquide qui utilise le passage à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les particules en suspension dans l'eau brute ou l'eau prétraitée (floculée et décantée). La filtration dans la station d'Azzaba est assurée par 7 filtres installés en parallèle. L'eau traverse le lit filtrant constitué de sable calibré sur une hauteur de couche de 0,8 m environ. Le lavage des filtres se fait périodiquement tous les 48 heures avec les deux procédés de l'air et celui de l'eau.

Après cela, l'eau subit une poste chloration avec l'hypochlorite de calcium dans deux réservoirs avec une capacité de $(2000 \times 2) \text{ m}^3$.

Concernant les boues formées, le moyen le plus simple est la déshydratation sur des lits de séchages de boue à fondation artificielle et avec un système de drainage pour évacuer les eaux de drainage.

I.4. DONNEES SUR LA QUALITE DE L'EAU DE LA STATION

Les résultats obtenus par Harrat (2007) sur les eaux de barrage Zit El-Emba arrivant à la station de traitement d'Azzaba montrent que le pH des eaux est voisin de la neutralité, par ailleurs, la conductivité enregistrée correspond à une minéralisation moyenne. La valeur de la turbidité est plus ou moins faible. Concernant les éléments minéraux, l'alcalinité est bicarbonatée puisque le pH est inférieur à 8,3. La dureté est résulte probablement de la nature géologique des terrains traversés. Les teneurs en chlorures et sulfates pourraient s'expliquer par la géologie des terrains de la région ou par une contamination directe de l'eau des barrages par des rejets domestiques surtout riches en détergents ou par l'utilisation des pesticides dans l'agriculture. Les valeurs des nitrates apparaissent comme négligeables. L'azote ammoniacal est présent à des teneurs inférieures à 0,5 mg/l et ne présage d'aucune pollution d'origine anthropique.

Concernant la charge organique (oxydabilité au KMnO_4 , substances humiques, absorbance en UV) apparaît comme assez peu élevée. L'absorbance UV mesurée sur l'eau brute montre qu'une fraction de la matière organique comporte des structures aromatiques qui pourraient principalement être des substances humiques.

Les tableaux 09 et 10 présentent les principaux paramètres physico-chimiques et organiques des eaux brutes qui font l'objet de notre étude.

Tableau 09: Principaux paramètres de qualité physico-chimique et organique des eaux brutes de la station de traitement d'Azzaba (HARRAT, 2007).

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
pH	6,18
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	591
Turbidité (NTU)	4.7
TH ($^{\circ}\text{F}$)	41.0
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	9.7
Cl^- (mg/l)	113.69
SO_4^{2-} (mg/l)	67
Na^+ (mg/l)	95.73
NO_3^- (mg/l)	0.1
NH_4^+ (mg/l)	0.036
SH (mg / l)	5.106
Oxyd au KMnO_4 (mg O_2 /l)	10
ABS en UV ($\lambda= 254$ nm)	0.086

Tableau 10 : Quelques paramètres de qualité physico-chimique et organique des eaux brutes du barrage Zit El Emba (Source : ANRH, 2010).

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
pH	7.62
Résidu sec (mg/l)	446
PO_4^{3-} (mg/l)	0
O_2 Dissous (mg/l)	5
NO_2^- (mg/l)	0.375
NH_4^+ (mg/l)	0.02
DCO (mg O_2 /l)	62
DBO_5 (mg O_2 /l)	2
MO(mg O_2 /l)	8.8

1.5. CONCLUSION

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. L'eau à traiter doit donc être en permanence analysée car il est primordial d'ajuster le traitement d'une eau à sa composition et, si nécessaire, de le moduler dans le temps en fonction de la variation observée de ses divers composants. Le traitement classique et complet d'une eau s'effectue en plusieurs étapes dans une station de potabilisation et comporte différentes étapes de traitement. C'est le cas de la station d'Azzaba qui est destinée à l'alimentation en eau potable à plus de 90 000 habitants avec une capacité de 300 l/s.

CHAPITRE II

*ETUDE DE L'ELIMINATION DE LA MATIERE
ORGANIQUE NATURELLE EN SOLUTION
SYNTHETIQUE
CAS DES SUBSTANCES HUMIQUES.*

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux essais de chloration et de floculation des substances humiques par le sulfate d'aluminium dans l'eau distillée, ainsi qu'au processus de floculation-adsorption. Le coagulant choisi sera le sulfate d'aluminium. Par ailleurs, différents matériaux adsorbants seront testés, il s'agit du charbon actif en poudre, la bentonite activée, ainsi que l'alumine activée. Différents paramètres réactionnels seront étudiés au cours des essais de floculation et de chloration réalisés en eau distillée. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

II.2. ESSAIS DE COAGULATION-FLOCCULATION DES SUBSTANCES HUMIQUES EN EAU DISTILLEE

II. 2.1. Procédures expérimentales

c. Préparation des solutions

- ✓ Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement dans de l'eau distillée.
- ✓ les substances humiques utilisées sont de type humâte de sodium de propriétés proches de la fraction d'acide fulvique soluble (Achour, 2001). Au cours de nos essais de coagulation floculation, l'eau distillée a été dopée par une certaine quantité de substance humique. Pour ce faire, nous avons préparé une solution mère à raison de 100 mg/l. Cette solution est maintenue sous agitation magnétique pendant une heure et ce, pour permettre la dissolution des substances humiques et l'homogénéisation de la solution. Le tableau 11 montre les caractéristiques des substances humiques utilisées, la figure 20 montre un exemple de courbe d'étalonnage des substances humiques en eau distillée.

Tableau 11: Caractéristiques des substances humiques utilisées (humate de sodium)
(ACHOUR, 2001)

C (%)	O (%)	N (%)	H (%)	COOH (meq/mg SH)	OH (meq/mg SH)
51	35	1.10	6.5	5.2	1.8

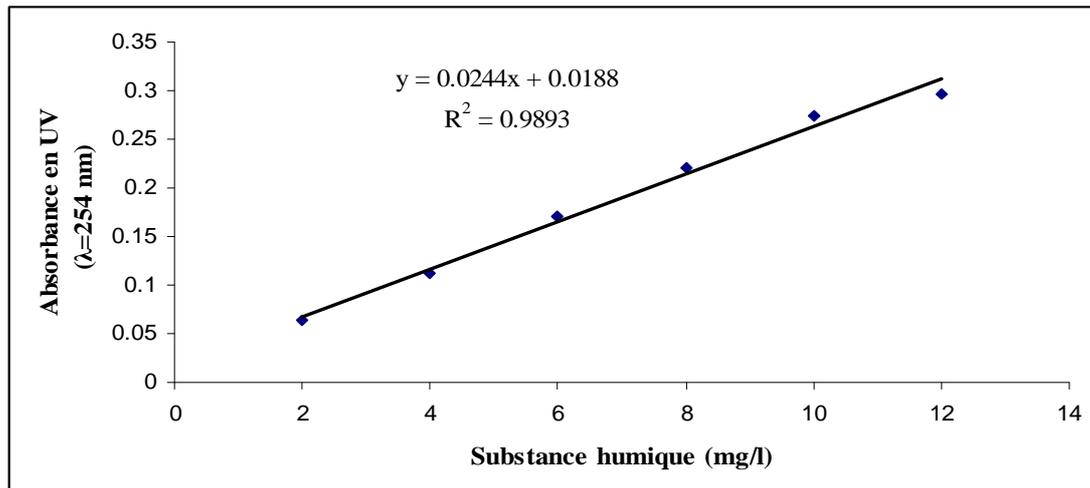


Figure 20: Courbe d'étalonnage des substances humiques en eau distillée.

b. Description des essais de floculation

Les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole bien connu du « Jart-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'assurer une agitation rigoureusement identique pendant une même période ; dans une série de béciers contenant 500 ml d'eau à examiner. Les essais de floculation comportent trois phases :

- ✓ Une phase brève (3 min) d'agitation rapide (200 tr/min), pendant laquelle on procède à l'introduction du coagulant.
- ✓ Une phase longue (17 min) d'agitation lente (60 tr/min), pendant laquelle se produit la formation du floc.
- ✓ Une phase de décantation (30 min) durant laquelle le floc déstabilisé est entraîné vers le fond des béciers. Le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane de porosité 0.45 μm , le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

II.2.2. Résultats et discussion

a. Effet de la dose de coagulant et de la concentration initiale des SH

Dans cette première phase, nous avons enrichi l'eau distillée par des quantités constantes des substances humiques sans ajustement du pH. Et ce, à partir d'une solution mère préparée et conservée au préalable, puis coagulées par des doses croissantes en sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$). Les courbes des figures 21 à 23 présentent l'évolution des rendements et du pH final des solutions en fonction de la dose de coagulant pour différentes teneurs en substances humiques (2, 5 et 10 mg/l).

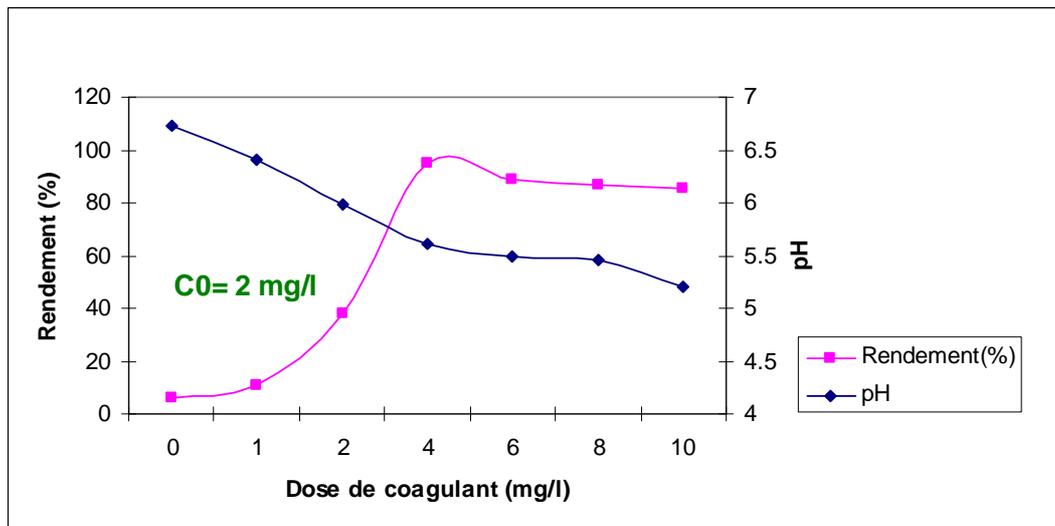


Figure 21: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution. ($C_0=2$ mg/l).

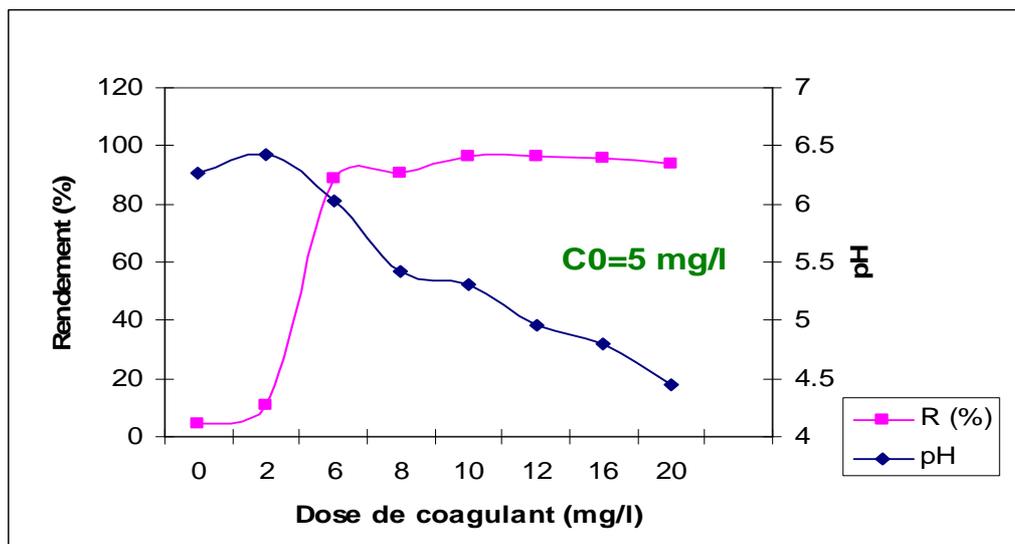


Figure 22: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution. ($C_0=5\text{mg/l}$).

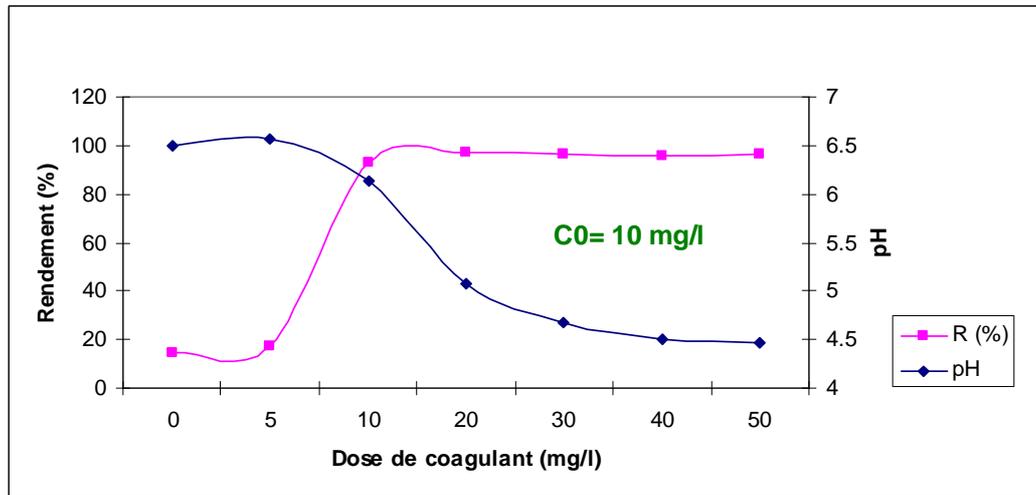


Figure 23: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH et sur le pH final de la solution. ($C_0= 10 \text{ mg/l}$).

Comme les substances humiques (SH) et une grande variété de composants simples (sucres, acides aminés, acides organiques) constituent l'essentiel de la matière organique, la coagulation des matières organiques dissoutes (MOD) a été largement étudiée (CATHALIFAUD et al., 1993 ; GREGOR et al., 1997). Néanmoins, les recherches se sont plus particulièrement intéressées aux mécanismes de coagulation des SH en raison de leurs nombreuses propriétés, notamment la coloration qu'elles donnent aux eaux (WALL & CHOPPIN, 2003) et leur présence en grande quantité dans les cours d'eau ou retenues. Les substances humiques présentent une charge négative à des pH environnementaux par l'ionisation de leurs groupements carboxyliques et phénoliques. Elles peuvent être considérées comme des polyélectrolytes anioniques de structure indéterminée, mais globalement de hauts poids moléculaires, définissables comme des colloïdes dissous (SENESI et al., 1997). Leur élimination par des coagulants métalliques est connue depuis fort longtemps (EDWARDS & AMIRTHARAJAH, 1985).

D'après nos résultats, nous pouvons globalement constater que le rendement d'élimination des substances humiques s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant, et avec la teneur initiale des substances humiques.

Par ailleurs, les rendements d'éliminations plus importants des substances humiques peuvent être attribuables aux dimensions et aux poids molaires élevés des différentes fractions des substances humiques et dont une partie est sous forme colloïdales ce qui facilite leur élimination par formation, grossissement et sédimentation des floccs.

La structure chimique des SH et notamment le nombre et la position des fonctions phénoliques et carboxyliques pourrait conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances (ACHOUR et GUESBAYA, 2005).

Etant donné que les substances humiques se présentent en partie sous une forme colloïdale et que l'élimination des colloïdes est le domaine privilégié de la coagulation floculation, les bons rendements observés seraient donc liés essentiellement à l'état sous lequel se présente les substances humiques.

Des relations stœchiométriques entre le contenu en MOD et la dose de coagulant requis ont même été proposées pour des eaux de différentes concentrations en matière organique dissoute (LEFEBVRE, 1990).

Nous avons pu remarquer donc que les SH sont coagulées selon un dosage stœchiométrique du coagulant. Une loi linéaire apparait entre les doses optima de coagulant et les teneurs initiales en SH. Le tableau (12) et la figure (24) montrent ainsi une stœchiométrie de 2 mg de sulfate d'aluminium pour l'élimination de 1 mg de SH.

Tableau 12: Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation des SH sans ajustement du pH

<i>Concentration initiale en SH (mg/l)</i>	<i>Dose optimale en sulfate d'aluminium (mg/l)</i>	<i>Rendement %</i>	<i>pH</i>
2	4	95.12	5.61
5	10	96.32	5.31
10	20	96.11	4.67

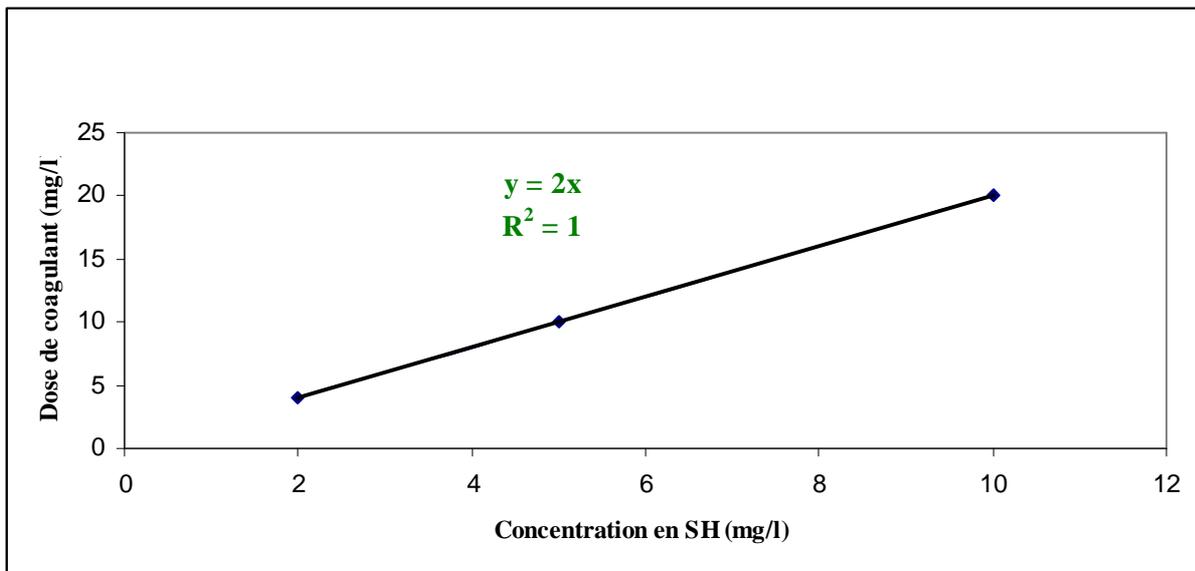


Figure 24: Relation entre les doses optima en sulfate d'aluminium et les teneurs initiales en SH.

Nous pouvons constater d'après les courbes illustrées précédemment sur les figures (21, 22 et 23), que pour toutes les concentrations en substances humiques testées, il existe toujours une dose optimale de sulfate d'aluminium à partir de laquelle, le rendement se stabilise.

Il faut noter que diverses relations stœchiométriques entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale de substances humiques ont été proposés par certains auteurs (EDZWALD J.K et al, 1977, KIM J.S et al, 1989, ANGBO L, 1989, VAN BENSCHOTEN J.E et al, 1990), ce qui justifierait la mise en évidence de la loi $Y=2X$ établie à partir de nos résultats expérimentaux.

b. Influence du pH de coagulation

L'étude de ce paramètre s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques en fonction de leur pKa et d'autre part la spéciation du coagulant (formes solubles ou insolubles, chargées ou neutres).

La coagulation de 5mg/l des SH par une dose constante de sulfate d'aluminium égale à 10 mg/l, a été réalisée dans une gamme de pH comprise entre 4 et 9. L'ajustement du pH est effectué par bécher au cours des 3 minutes de l'agitation rapide à l'aide d'acide chlorhydrique ou de soude.

La figure 25 récapitule les résultats obtenus et présente l'évolution du rendement d'élimination des SH en fonction du pH initial des solutions. Nous pouvons observer que l'optimum de l'élimination de ce composé correspond à des pH acides entre 4 et 5.

Ce résultat est conforme à ceux cités dans la littérature (*CATHALIFAUD et al., 1995*) et qui indiquent que le rendement optimal d'élimination des substances humiques par coagulation est obtenu dans des conditions de pH acide

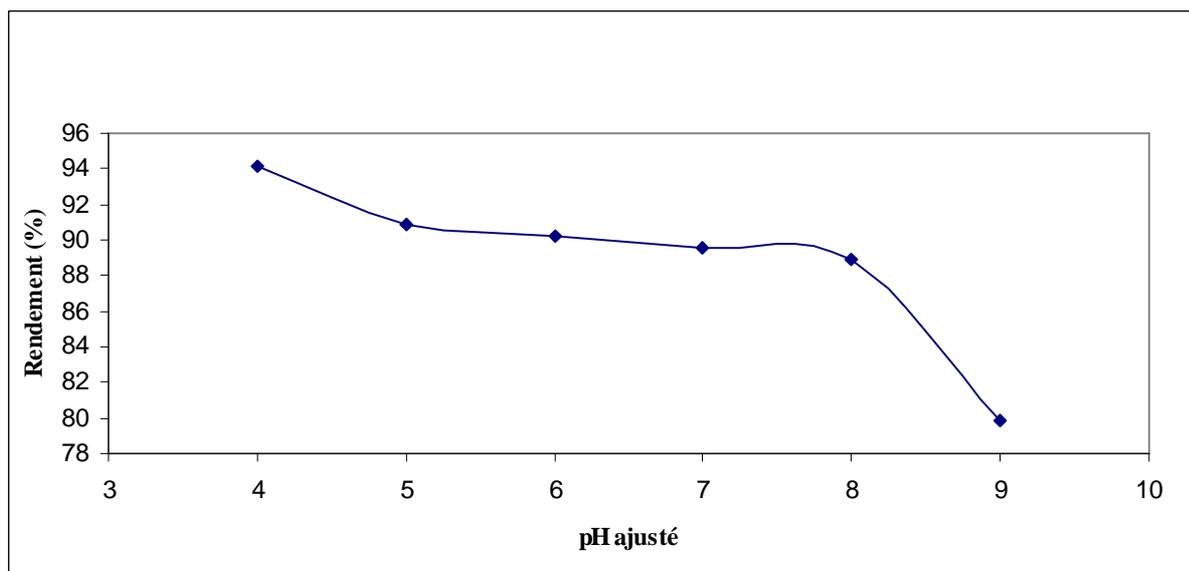


Figure 25: Effet du pH de coagulation sur l'élimination des substances humiques.
(Dose de SH, Co =5mg/l). Dose de coagulant= 10mg/l.

Les mécanismes les plus cités dans la bibliographie sont des réactions entre la matière organique et les précipités amorphes du coagulant d'une part et les formes solubles de l'aluminium d'autre part. Il est souvent difficile d'estimer la part prise par chaque type d'interaction. Cependant, aux optima déterminés par les essais (pH entre 4 et 5), les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. Les réactions possibles seraient la formation de complexes insolubles entre les SH et les composés hydroxo-aluminiques solubles.

Les auteurs s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH (*RAKOTONAVIRO et al., 1989 ; CATHALIFAUD et al., 1995*).

On peut également citer les travaux de Achour et Guesbaya (2005) sur la coagulation du 5 mg/l du phénol et du résorcinol par une dose de coagulant de 50 mg/l et celle des SH (10 mg/l) par une dose de 20 mg/l de sulfate d'aluminium. Pour une gamme de pH entre 4 et 10, les résultats obtenus concernant l'optimum du rendement d'élimination de chacun des composés organiques testés correspond à des pH acides entre 5 et 7 pour les composés simples et 5 et 6 pour les SH.

Ces résultats confirment les données bibliographiques concernant l'élimination de composés organiques pour des pH se situant globalement entre 5 et 7 selon la nature du coagulant (SEMMENS et AYERS, 1985; VAN BREEMEN et al., 1979; JEKEL, 1986; RAHNI, 1994).

Il est intéressant de noter que, pour ces pH, le phénol et le résorcinol se présentent sous une forme neutre, non dissociée compte tenu des valeurs respectives de leur pKa (9,89 et 9,81). Le rendement d'élimination de ces composés diminuant pour pH = 10, il est donc évident que leur forme dissociée serait bien moins abattue par floculation au sulfate d'aluminium. Les mécanismes mis en jeu lors de la coagulation des SH pourraient être plus complexes car, au pH optimal de leur élimination (pH = 5), il est possible que les groupements COOH soient dissociés. Rappelons que les pKa des fonctions COOH et OH portés par les SH sont respectivement de l'ordre de 4,2 et 8,7.

Puisque le pH conditionne aussi les formes chimiques de l'aluminium, il est évident que les mécanismes intervenant lors de l'élimination de ces composés pourront être très divers.

II.3. ESSAIS D'ELIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES PAR COMBINAISON DU SULFATE D'ALUMINIUM AVEC DIFFERENTS ADSORBANTS.

II.3.1. Procédures expérimentales

c. Préparation des solutions

- ✓ Les substances humiques et le coagulant sont préparés de la même manière que pour les essais de floculation en eau distillée.
- ✓ Les adsorbants utilisés sont, le charbon actif en poudre (CAP), la bentonite activée et l'alumine activée. Les caractéristiques de ces adsorbants seront présentées ci-dessous.

1. Charbon actif

Le charbon en poudre utilisé est produit par la société « RIEDLEL-DE-HAEN ». Les caractéristiques de ce charbon sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 13: Caractéristiques du charbon actif en poudre

	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Granulométrie (mesh)</i>	<i>Porosité</i>
<i>Charbon actif en poudre</i>	658	0.8	Mésoporeux

2. Bentonite activée

La bentonite activée est préparée au niveau du laboratoire *LARHYSS* selon un mode d'activation décrit par KOUSSA (2003) et YUCEF (2006). Ce produit est obtenu par traitement chimique à l'acide sulfurique de la bentonite brute de Mostaganem. L'échantillon que nous avons utilisé est caractérisé par un temps d'activation d'une 30 minutes et un taux massique H₂SO₄/bentonite égal à 0,2.

Tableau 14: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997).

<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>pH</i>	<i>Cations échangeables (meq/100 g)</i>			<i>Na/Ca</i>
65	9,0	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	0,58
		43,6	4,8	25,2	

Tableau 15: Caractéristiques minéralogique de la bentonite (ENOF, 1997).

<i>Identification des minéraux</i>			
<i>Montmorillonite</i>	<i>Quartz</i>	<i>Feldspaths</i>	<i>Biotites</i>
45 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %	8 à 10 %

3. Alumine activée

L'alumine activée utilisée est un produit commercialisé par Aldrich, faiblement acide et dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 16.

Tableau 16: Caractéristiques de l'alumine activée.

	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Granulométrie (mesh)</i>	<i>Porosité (Å)</i>
<i>Alumine activée</i>	155	150	58

d. Description des essais

L'effet des adjuvants sur l'élimination des substances humiques sera réalisé à travers la combinaison des réactifs adsorbants et le coagulant selon le tableau 17. Les essais de floculation-adsorption sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire, les conditions d'agitation adoptées sont les mêmes que pour les essais de floculation par le sulfate d'aluminium seul.

Tableau 17 : les doses des réactifs utilisés au cours des essais de combinaison.

<i>Dose des adsorbants (mg/l)</i>	<i>Dose optimale du coagulant (mg/l)</i>	<i>Dose de substance humique (mg/l)</i>
<i>Charbon actif (50 – 600 mg/l)</i>	10	5
<i>Bentonite activée (50 – 600 mg/l)</i>	10	5
<i>Alumine activée (50 – 500 mg/l)</i>	10	5

Après les processus d'agitations et de décantations ; des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher et subissent une filtration à vide.

II.3.2. Résultats et discussion

II.3.2.1. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/charbon actif

Les courbes illustrées sur la figure 26 montrent que l'abatement des substances humiques est quasiment totale, avec un taux d'élimination qui atteint une valeur maximale de 100% pour une dose de CAP égale à 200 mg et un pH de 5,6. La courbe de rendement se stabilise à la valeur de 100% jusqu'à la dose 400 mg de CAP, puis diminue légèrement à la valeur 98,7% à un pH 5,53. Les propriétés adsorbantes du charbon actif sont essentiellement liées à la surface d'adsorption et la structure des pores.

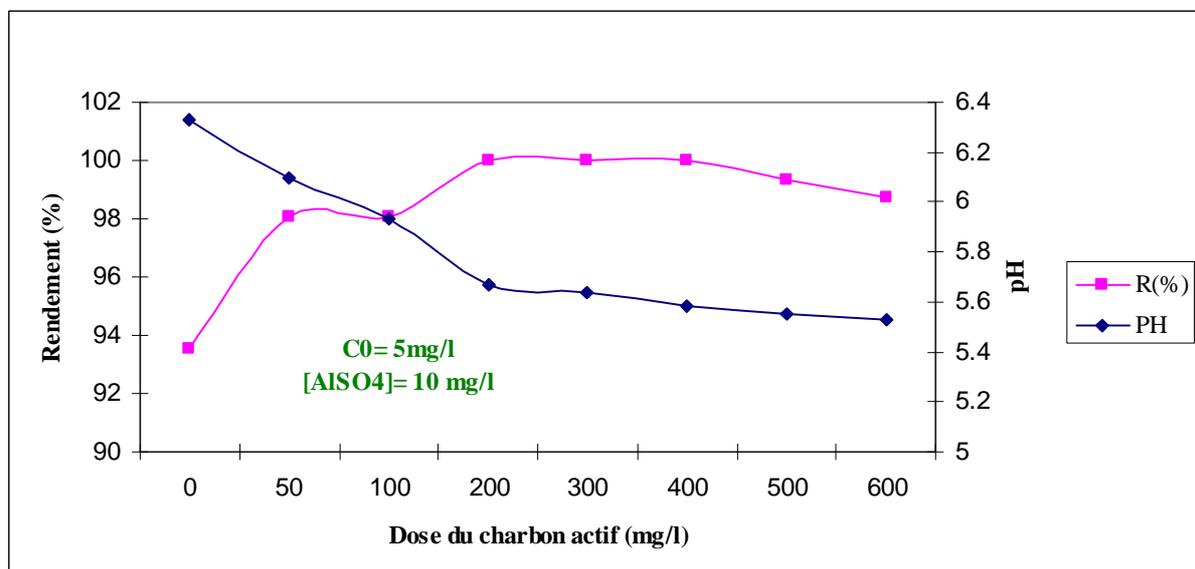


Figure 26: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en charbon actif

Selon Lemarchand, (1981) ainsi que Gaid et al. (1991), les substances humiques nécessitent un charbon actif macroporeux qui présente de nombreuses fonctions de surface. Globalement, il semble possible de dire que les substances humiques peuvent être éliminées par combinaison du sulfate d'aluminium /CAP.

Newcomb (1999), a constaté que lorsque les interactions électrostatiques impliquant la matière organique sont minimisées pour de faibles valeurs de pH, l'adsorption suit un mécanisme de remplissage de pores. L'influence principale sur l'adsorption des matières organiques à ce pH est le volume de pore du charbon actif. Par ailleurs, Cathalifaud et al. (1998) ont constaté qu'à pH

inférieur à 5.5, l'élimination des acides fulviques lors de leur adsorption sur le CAP est augmentée en présence d'ions Al^{3+} . Cette promotion de l'adsorption, selon ces mêmes auteurs, pourrait correspondre à la formation d'un complexe (Al^{3+} -molécule organique) plus adsorbable que la molécule seule.

Notons qu'à pH compris entre 4 et 7, les produits d'hydrolyse de l'aluminium contribueraient davantage dans les rendements d'élimination des SH d'autant plus que la quantité du coagulant impliqué dans le processus de combinaison correspond à l'optimale. Aux alentours d'un pH plus élevé, la matière organique détient une charge négative significative qui peut affecter l'adsorption soit par une attraction électrostatique directe ou une attraction physique entre la surface du charbon et la matière organique (NEWCOMB, 1999 ; TREGUER et al., 2005).

II.3.2.2. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/bentonite activée.

Nos essais ont été menés sur l'eau distillée dopée à 5 mg/l de substance humique, la coagulation-floculation a été effectuée selon le protocole du jar-test à dose constante de coagulant ($AlSO_4 \cdot 18H_2O$) et à dose variable de bentonite activée. La dose de sulfate d'aluminium utilisée est la dose optimale qui est déterminée au préalable (10 mg/l). Notons que les doses de la bentonite sont introduites en même temps que le coagulant durant la phase rapide d'agitation. Les résultats obtenus sont récapitulés sur la figure 27. Ils nous permettent d'apprécier l'évolution du pourcentage d'élimination des substances humiques en fonction de la dose de bentonite activée.

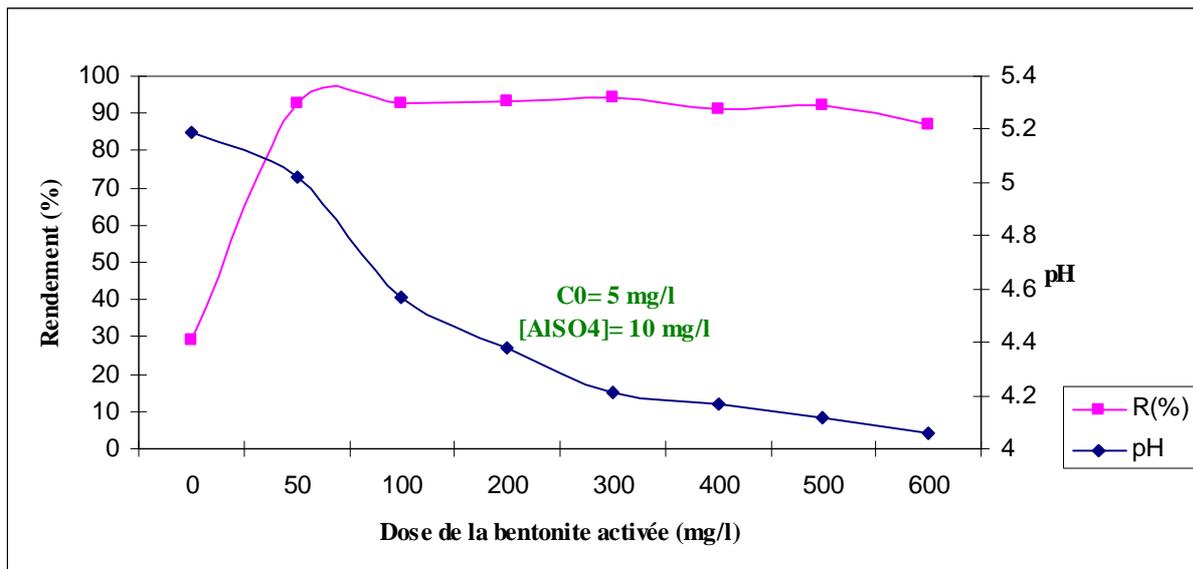


Figure 27: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en bentonite activée.

La courbe obtenue montre que le rendement d'élimination des SH augmente avec l'augmentation de la dose de bentonite activée jusqu'à une valeur optimale à partir de laquelle ces rendements se stabilisent. Le pH final des solutions diminue avec l'augmentation de la masse de bentonite activée. Le meilleur rendement observé serait atteint pour un pH égal à 4,21. Le pH pourrait fortement influencer sur la capacité d'adsorption de l'argile du fait qu'il modifie la distribution de la charge en surface de la bentonite.

Selon Youcef (2006), le maximum d'adsorption serait atteint pour des pH compris entre 3.5 et 6 dans le cas d'adsorbants riches en oxydes d'aluminium ou de fer. Ces groupements ionisables en surface constitueraient les sites d'échanges.

D'autre part, dans les argiles alumino-silicatées, une augmentation de l'acidité favorise le relargage des ions aluminium et des ions silicates de la matrice argileuse (LINDSAY, 1979) :



La formation d'un sel insoluble peut se produire entre les ions aluminium et la matière organique. Stumm et Morgan (1962) proposent ce type de mécanisme dans le cas de l'aluminium et de l'acide salicylique.

Suite à ces résultats, nous pouvons faire l'hypothèse que l'ajout de la bentonite rend l'eau turbide et le coagulant introduit devrait alors déstabiliser les colloïdes des SH.

Le traitement acide de la bentonite neutralise une partie de la charge négative de la surface de l'argile et devient chargée positivement (GONZALEZ PRADAS et al., 1994).

L'activation acide permet donc l'apparition des sites positifs à la surface de l'argile, ce qui rend plus facile les interactions à la surface de l'argile chargée positivement et les fonctions acides dissociées de la matière organique telles que les SH. Ce mécanisme mettant en jeu des forces électrostatique a été envisagé par Greenland (1971).

Rezeg (2010) a étudié le rendement d'élimination des substances humiques avec l'ajout de bentonite activée pendant les deux phases d'agitation ; une meilleure élimination des SH est constatée aux faibles doses de bentonite pendant l'agitation lente, mais au-delà des doses optima, les rendements sont inférieurs globalement à ceux obtenus dans le cas où l'argile est introduite en même temps que le coagulant.

II.3.2.3. Essai de floculation-adsorption des substances humiques par combinaison de sulfate d'aluminium/alumine activée.

Les solutions d'eau distillée dopées par 5mg/l en SH sont soumises à l'essai de jar-test par des quantités croissantes en alumine activée (50 à 500 mg/l) combinée à une dose de 10 mg/l de coagulant. Les réactifs sont introduits simultanément pendant les trois minutes de l'agitation rapide. La figure 28 montre l'évolution du pH et le rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes d'alumine activée.

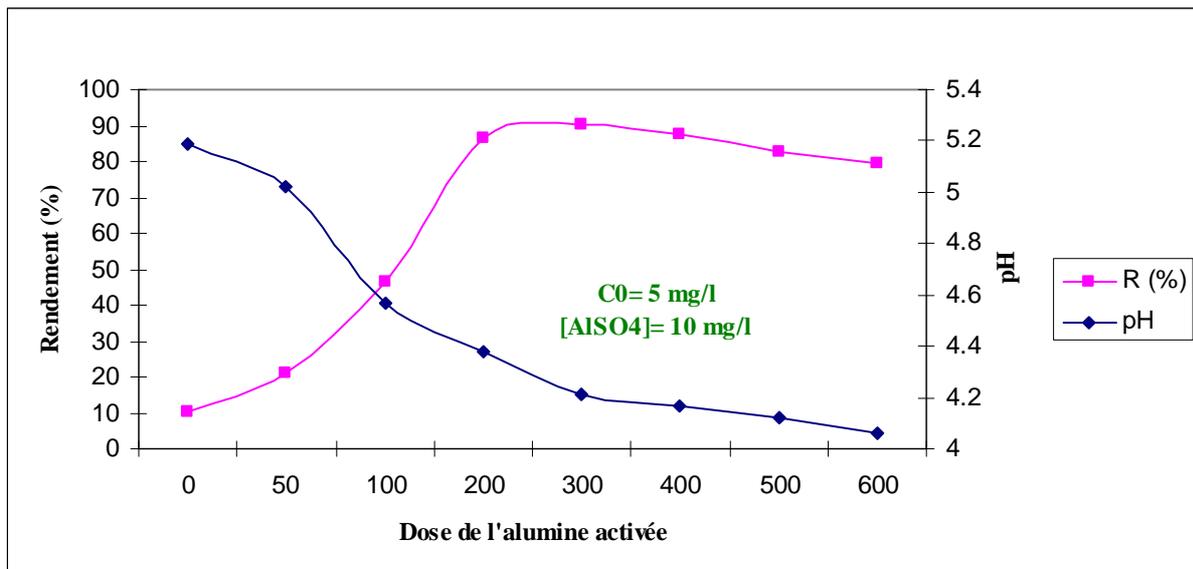


Figure 28: Evolution du pH et du rendement d'élimination des SH en fonction des doses croissantes en alumine activée.

Nous pouvons distinguer que le pourcentage d'abattement des SH évolue avec l'accroissement de la dose de l'alumine activée jusqu'à une dose maximale (300 mg/l). L'ajout de sulfate d'aluminium avec des doses inférieures à l'optimale de l'alumine activée améliore le rendement d'élimination des SH ; le pourcentage d'abattement est assez peu important et atteint une valeur maximale de 90, 12% pour un pH acide égale à 4,21. Le pH final des solutions diminue avec l'augmentation de la masse de l'alumine activée. On peut distinguer que les réactions d'abattement des SH en présence d'alumine activées sont effectuées pour un pH entre 4 et 5.

L'étude réalisée par Bouanga et De Laat. (1986) a également mis en évidence que le maximum d'adsorption de différents solutés sur l'alumine activée se situe à des pH acides entre 4 et 5. Les mécanismes s'expliquent par des réactions de complexation entre les fonctions carboxyliques et les sites superficiels de l'alumine activée. Notons que l'alumine activée adsorbe plus sélectivement que d'autres adsorbants. Sa capacité dépend étroitement du pH (BOUANGA et DE LAAT., 1986 ; ROBERT, 1989).

Nous pouvons également envisager que la coagulation joue un rôle plus important dans les mécanismes d'élimination des SH. Par ailleurs, l'alumine activée prédominerait dans ces mécanismes par son effet de matériau adsorbant.

La bibliographie évoque la possibilité de fixation d'un adsorbat à la surface d'un adsorbant soit par une interaction chimique ou physique (KUMMERT et STUMM, 1980 ; FURRER et STUMM, 1983 ; BERNHARDT et al., 1985).

Selon Gu et al. (1994), le mécanisme majeur d'adsorption de la matière organique naturelle, telles que les SH, sur les surfaces minérales fait intervenir des réactions d'échange d'anions (interaction électrostatique) ou d'échange de ligands (complexation de surface) ainsi que des liaisons hydrogènes et des pontages cationiques. De nombreux travaux ont ainsi souligné que les SH peuvent s'adsorber sur les oxydes ferriques par un mécanisme d'échange de ligands entre les groupes anioniques des SH et la surface des hydroxydes métalliques chargées positivement (PARFITT et al., 1977 ; TIPPING, 1981 ; TIPPING et COOK, 1982).

II.4. EFFET DE LA CHLORATION

L'objectif de l'emploi de chlore avant l'étape de coagulation floculation est de :

- ✓ Détruire les germes pathogènes donc effectuer une première désinfection.
- ✓ Limiter d'éventuels développements d'algues dans les ouvrages de clarification.
- ✓ Détruire l'ammoniac (NH_4^+).

En post-chloration, l'objectif est essentiellement une désinfection finale avant la distribution.

Nous nous sommes donc intéressés à tester l'effet de la chloration sur la réactivité des substances humiques en eau distillée en contrôlant différents paramètres.

II.4.1. procédures expérimentales

b. préparation des solutions

- ✓ Les solutions synthétiques des substances humiques sont préparées de la même manière que pour les essais de floculation en eau distillée.
- ✓ La solution de chlore est utilisée sous forme d'hypochlorite de sodium NaOCl (eau de javel d'environ 13° chlorométriques qu'on dilue dans l'eau distillée). Le chlore actif, présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux et d'ion hypochlorite, est exprimé en chlore libre. Son titre en g/l est régulièrement vérifié par la méthode d'iodure de potassium (méthode Iodométrique) (RODIER, 1996) à l'aide de solution de thiosulfate de sodium.

b. Description des essais de chloration

La chloration des substances humiques en eau distillée se fait par ajout de micro volumes d'eau de Javel diluée au 1/10 et à un taux de chloration massique (m). Celui-ci est défini comme étant le rapport entre la masse de chlore introduit et la masse des substances humiques. Le chlore consommé est alors déduit de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie. Le tableau 18 permet de récapituler les conditions de chloration des substances humiques.

Tableau 18: Récapitulatif des conditions expérimentales de chloration des substances humiques

<i>Conditions expérimentales de chloration</i>	
Substances humiques (mg/l)	5
m	0 - 5
Temps de contact (heures)	0 - 24
pH	4, 7, 9

Le suivi de l'aromaticité de la matière organique est effectué par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm, sur un spectrophotomètre UV-visible JENWAY 6405 UV/Vis.

II.4.2. Résultats et discussion

II.4.2.1. Influence du taux de chloration des substances humiques

Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques des substances humiques (5 mg/l). L'effet de la variation du taux de chloration massique est observé par le suivi des potentiels de consommation en chlore et par la dégradation des cycles aromatiques. La figure 29 montre l'évolution de la consommation en chlore en fonction du taux de chloration massique après 24 heures de temps.

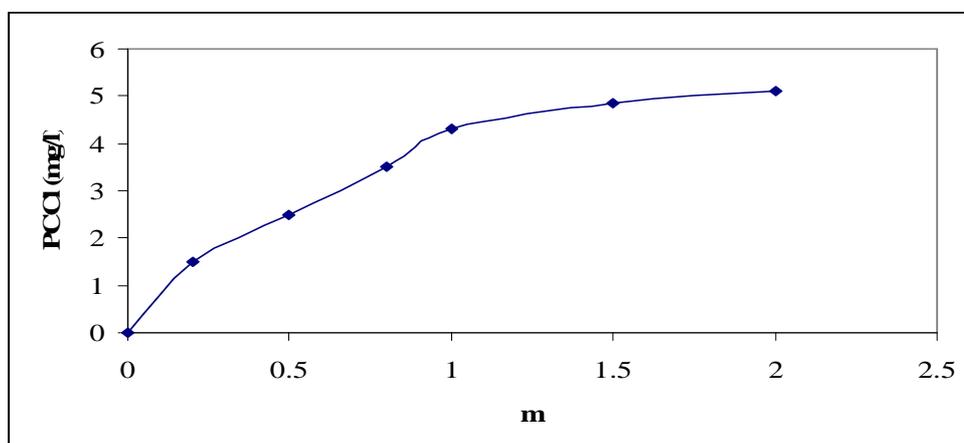


Figure 29: Influence du taux de chloration sur la consommation en chlore des SH en eau distillée. [SH]= 5 mg/l ; Temps = 24 heures ; pH=7

A travers ces résultats, nous pouvons constater que les consommations en chlore sont appréciables Cette consommation s'explique par le rôle clé des substances humiques, riches en noyaux aromatiques responsables de la réactivité vis-à-vis du chlore.

II.4.2.2. Influence du pH et du temps de contact

Les essais de chloration des substances humiques sont réalisés pour trois pH différents (pH=4, 7 et 9). Les consommations en chlore sont suivies au cours d'un temps de contact allant jusqu'à 24 heures (figure 30)

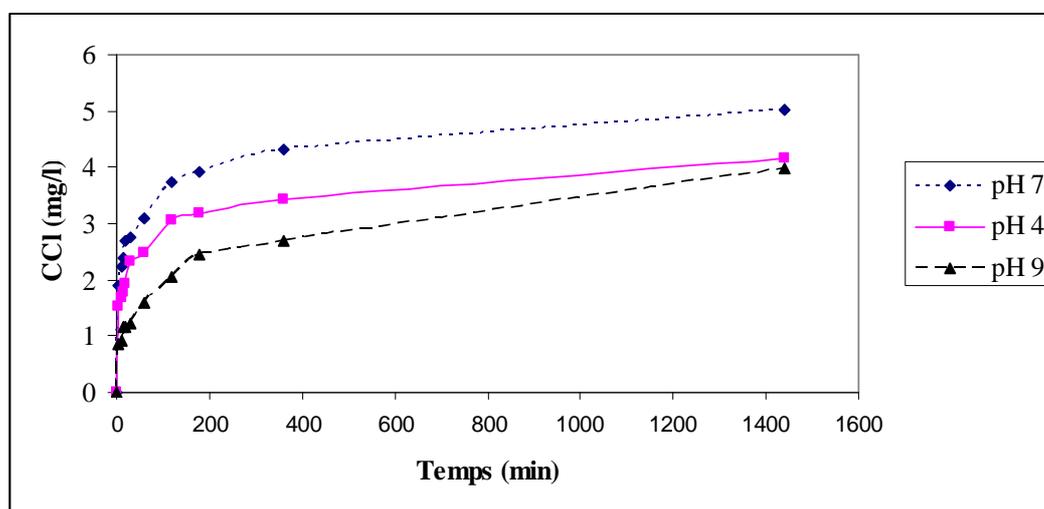


Figure 30 : Influence du pH et du temps de contact sur la chloration des substances humiques en eau distillée [SH]=5 mg/ ; m=2.

Les résultats obtenus montrent que les consommations en chlore évoluent en fonction du temps selon deux étapes distinctes, une étape rapide et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 2 à 4 heures selon le pH du milieu, et une étape lente et au cours de laquelle la consommation en chlore augmente progressivement jusqu'au temps de 24 heures. Nous présentons également l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du temps (figure 31)

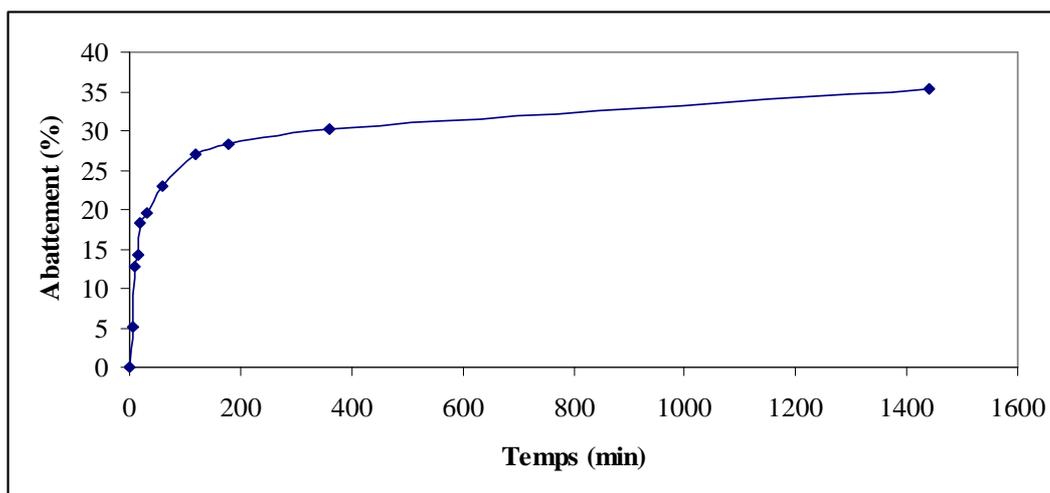


Figure 31: Influence du temps de contact sur l'évolution de l'absorbance en UV des SH chlorées en eau distillée ; [SH]=5 mg/l, m=2, pH=7, $\lambda=254$ nm.

A travers ces résultats, il y'a lieu de constater que la consommation en chlore est non négligeable et un grand pourcentage est consommé au cours de la phase rapide de la réaction. Cette consommation s'explique par la structure des substances humiques qui induit une réactivité importante vis-à-vis du chlore du fait de la présence de nombreux noyaux phénoliques. On peut constater aussi d'après les résultats que nous avons obtenus que la consommation est maximale lorsque les substances humiques sont chlorées à pH égal à 7, et ceci est en accord avec les travaux de Croué, 1987 et Guerguazi, 1998.

En parallèle, on peut observer l'évolution de l'absorbance en UV en fonction du temps durant la phase rapide de la réaction (figure 31), ceci pourrait également être due, à une oxydation partielle des cycles aromatiques ou à la formation de composés organochlorés.

II.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux de l'élimination des SH par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium dans des solutions synthétiques. Nous avons aussi testé le pouvoir adsorbant par l'ajout des matériaux pour améliorer le rendement de cette procédure.

Les essais conduits sur des SH en eau distillée ont ainsi confirmé divers travaux (*ACHOUR* et *GUESBAYA* ; 2005) et ont montré que la floculation au sulfate d'aluminium pouvait aboutir à des rendements appréciables d'élimination de ces substances. Le processus de coagulation-floculation a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépendant fortement du pH. Notons que les réactions entre les teneurs en composé organique et les doses optima en sulfate d'aluminium sont stœchiométriques.

D'autre part, les essais de combinaison réalisés avec les différents matériaux adsorbants (charbon actif, bentonite activée et alumine activée) et le sulfate d'aluminium à une dose optimale montrent que les SH peuvent être notablement éliminées par ces processus. Les pH optima des réactions se situent dans une gamme acide,

Comparativement aux autres adsorbants, la quasi-totalité des SH a été éliminée par le charbon actif, et cette dernière s'est avéré le meilleur adsorbant par rapport aux autres.

Les résultats des essais de chloration que nous avons obtenus montrent que la réactivité chlore/substances humiques est appréciable et peut varier en fonction des différents paramètres réactionnels appliqués au cours de la chloration notamment, pH, taux et temps de chloration.

CHAPITRE III

***EFFET DES DIFFERENTS TRAITEMENTS DE
POTABILISATION SUR LA MATIERE ORGANIQUE
NATURELLE DE L'EAU DE BARRAGE
ZIT EL EMBA.***

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire les principales méthodes d'analyse des échantillons d'eau de Zit El Amba ainsi que les essais de coagulation-floculation en présence du coagulant seul ou conjointement avec des matériaux adsorbants considérés comme adjuvants. Nous présenterons également les essais de chloration de ces échantillons d'eau. Les résultats obtenus seront ensuite comparés à ceux de l'effet de différents traitements en station de traitement de la ville d'Azzaba. L'étude a été axée sur l'élimination de la matière organique naturelle surtout de type humique. Toute l'étude expérimentale s'est effectuée au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

III.2. QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE ET ORGANIQUE DES EAUX ETUDIEES

III.2.1. Procédures expérimentales

III.2.1.1. Echantillonnage

Les essais ont été effectués sur quatre prélèvements d'eaux brutes du barrage Zit El Emba à l'entrée de la station de traitement d'Azzaba au cours de la période allant de Janvier 2011 à Janvier 2012. Le tableau 19 suivant montre les dates et les heurs de prélèvement.

Tableau 19: Dates et heures de prélèvement des échantillons d'eaux brutes du barrage Zit El Amba (entrée station d'Azzaba)

<i>Echantillon</i>	<i>Date</i>	<i>Heures</i>
<i>Echantillon 01</i>	15/01/2011	10H30
<i>Echantillon 02</i>	28/01/2011	15H30
<i>Echantillon 03</i>	09/04/2011	07H20
<i>Echantillon 04</i>	14/01/2012	08H30

Les échantillons d'eau sont recueillis dans des jerricans bien lavés. Les prélèvements se font à une profondeur de 15 à 30 cm de la surface de l'eau, en évitant la pénétration de l'air. Le transport des échantillons depuis le point de prélèvement jusqu'au laboratoire se fait dans une glacière à 4 °C. Lorsque les échantillons sont conservés, ils sont mis au réfrigérateur. Avant de procéder aux opérations analytiques, il est essentiel que toutes les dispositions soient prises, telles que l'homogénéisation au moment du dosage.

III.2.1.2. Méthodes d'analyse physico-chimique

Les méthodes analytiques utilisées sont décrites par Rodier (1996) et Tardat-Henry (1984) ou dans les catalogues de l'appareillage utilisé.

III.2.1.2.1. Température :

La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

III.2.1.2.2. Turbidité :

La turbidité est mesurée au laboratoire à l'aide d'un turbidimètre « Hach » à cellule photo-électrique, par la méthode néphélométrique. Les résultats sont exprimés en unité de turbidité néphélométrique (NTU).

III.2.1.2.3. pH :

Nous disposons d'un pH-mètre digital. L'étalonnage est effectué avant chaque essai, avec des solutions tampons de pH 4 et pH 9.

III.2.1.2.4. Conductivité :

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm^2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. La mesure est basée sur le principe du pont de Wheatstone en utilisant un conductimètre électrique.

L'appareil est du type WTW D 812 WEILHEIM. La conductivité s'exprime en siemens/mètre (le sous multiple le plus employé est le micro siemens/cm).

III.2.1.2.5. Alcalinité :

Elle est basée sur le principe de la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué en présence d'un indicateur coloré.

a. Titre alcalimétrique simple (TA) :

On titre un volume connu (v) d'échantillon, en présence de phénophtaléine, par addition progressive d'une solution de H_2SO_4 (N/50) jusqu'à obtention d'une teinte faiblement rosée.

Si le liquide reste incolore, c'est que le TA est égal à zéro, c'est le cas général pour les eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8,3.

b. Titre alcalimétrique complet (TAC) :

L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes de méthyle orange à 50% puis titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage du jaune au jaune orange. Le titre alcalimétrique complet est exprimé en milliéquivalents par litre, ou degré Français (°F).

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ }^\circ\text{F} \longrightarrow 0,2 \text{ meq/l} \\
 1 \text{ }^\circ\text{F} \longrightarrow 10 \text{ mg/l de CaCO}_3
 \end{array}$$

III.2.1.2.6. Mesure de la dureté (TH) par complexométrie (E.D.T.A) :

La somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} est dosé par complexométrie en présence de l'EDTA et le noir eriochrome T comme indicateur, et cela en milieu alcalin tamponné à pH 10 car c'est à cette valeur que le complexe EDTA Mg est plus stable. Le dosage de calcium Ca^{2+} est effectué par complexométrie à l'EDTA en présence de murexide.

III.2.1.2.7. Chlorures :

Avec la méthode de Mohr, Titrage avec nitrate d'argent en présence de chromate de potassium

III.2.1.2.8. Mesure de Sodium :

Cet élément alcalin est dosé par photométrie à émission de flamme sur un appareil (JENWAY PEP 7). Le sodium émet à une longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$. La courbe d'étalonnage d'intensité d'émission en fonction des concentrations de Na^+ a été établie à partir de dilution de solutions de NaCl. Le tableau (20) et la figure (32) présentent un exemple d'étalonnage du sodium.

Tableau 20: Etalonnage de la mesure du sodium par photométrie de flamme

Na⁺ (mg/l)	0	20	50	100	200	250	300
Intensité	0	4.2	7.6	11.9	20.7	24.4	28.2

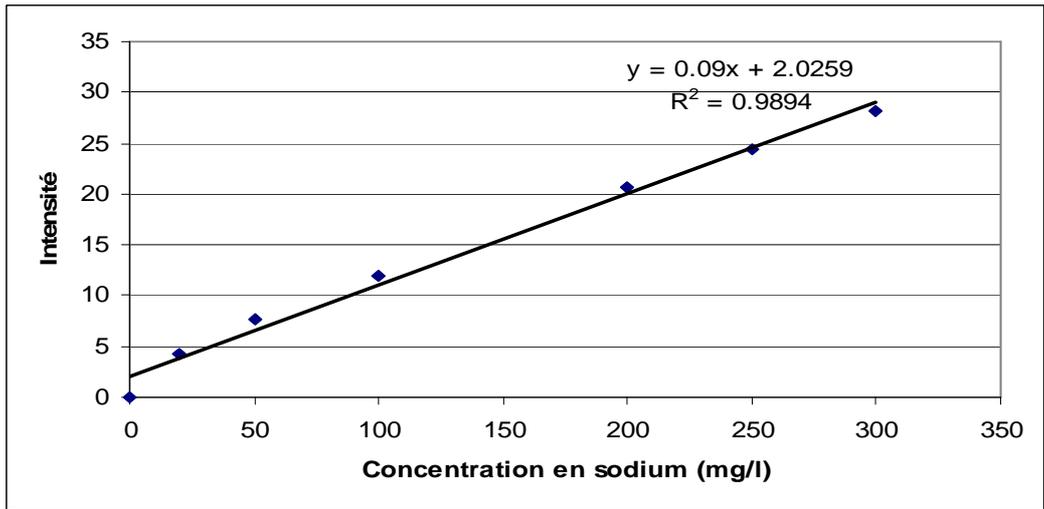


Figure 32: Courbe d'étalonnage de la mesure du sodium.

III.2.1.2.9. Mesure de potassium :

Cet élément est dosé par photométrie à émission de flamme sur un appareil (JENWAY PEP 7). La courbe d'étalonnage d'intensité d'émission en fonction des concentrations de K^+ a été établie à partir de dilution de solutions de KCl. Le tableau 21 et la figure 33 présentent un exemple d'étalonnage du potassium.

Tableau 21: Etalonnage de la mesure du potassium par photométrie de flamme.

K^+ (mg/l)	0	5	10	15	20	25	30
Intensité	0	3	6.2	9.3	12.1	15.7	18.9

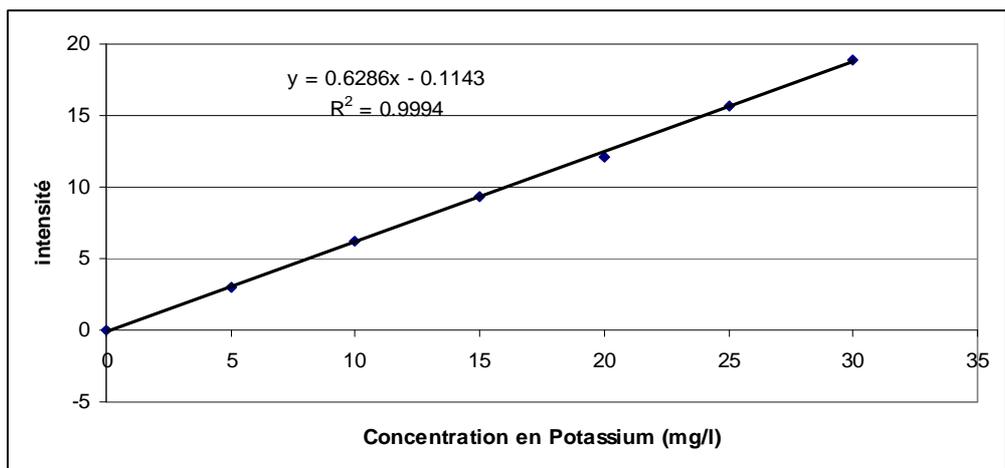


Figure 33: Courbe d'étalonnage de la mesure du potassium.

III.2.1.2.10. Dosage des autres éléments minéraux :

Le dosage de Mn^{2+} , Fe^{2+} , NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} , Cu^{2+} a été effectué grâce à un photomètre du type «HANNA C100 Multiparametre ion specific meter».

Le dosage de l'élément SO_4^{2-} a été effectué sur un photomètre du type «PALINTEST PHOTOMETR 5000 ».

III.2.1.2.11. Mesure des substances humiques :

Le dosage des substances humiques s'effectue par la méthode des ajouts dosés à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV-visible de type « JENWAY 6405 UV/Vis». Les teneurs initiales en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de substance humique pour chaque eau. Les figures (34) (35), (36) et (37), montrent les courbes d'étalonnages des substances humiques de chaque échantillon.

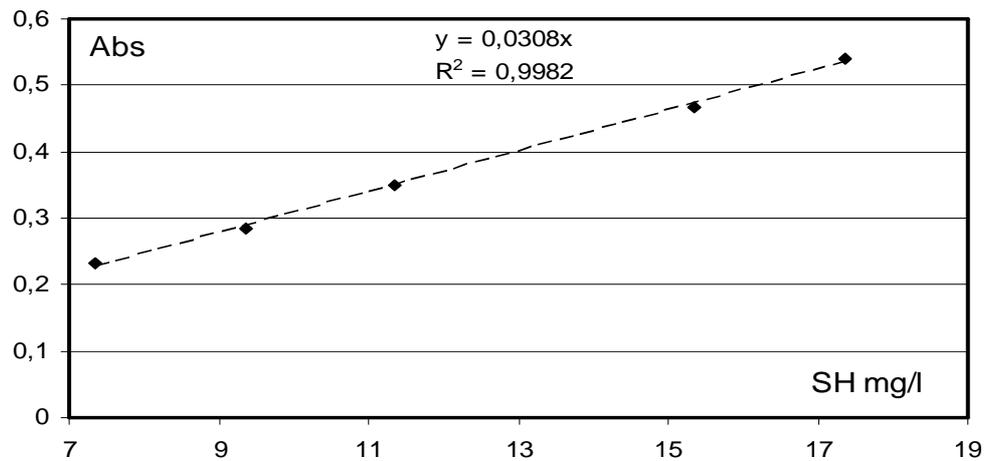


Figure 34: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 01).

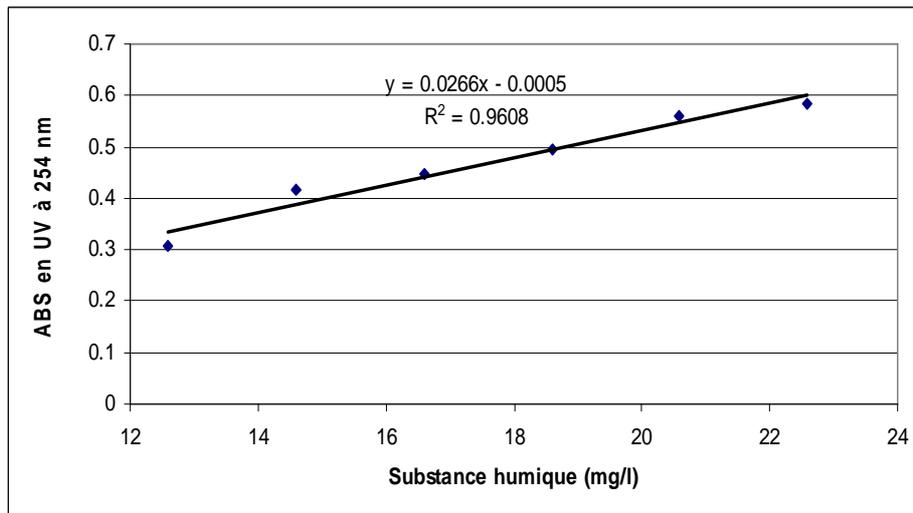


Figure 35 : Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 02).

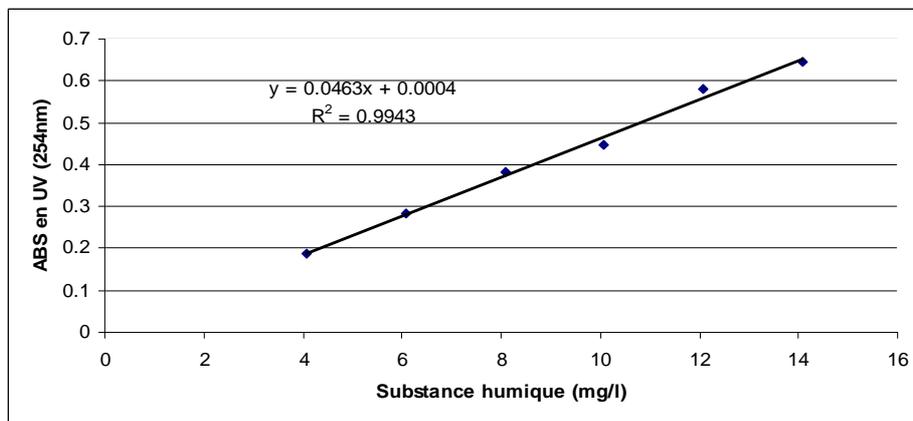


Figure 36: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 03).

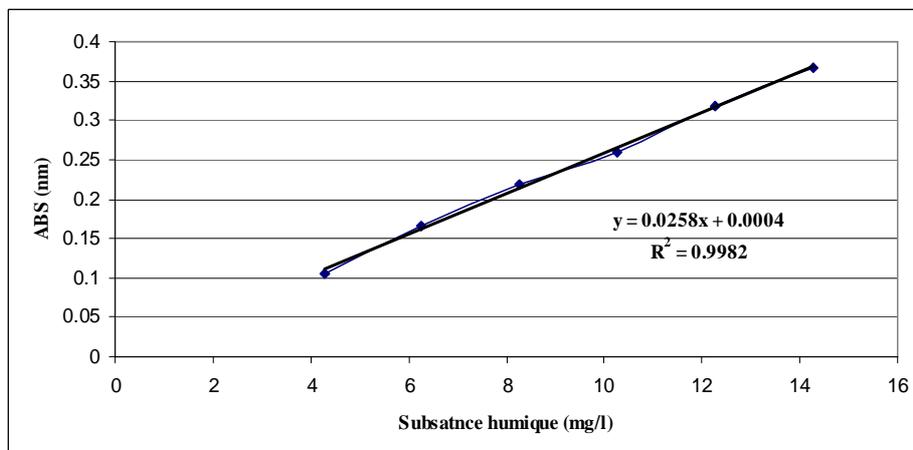


Figure 37: Courbe d'étalonnage de substance humique (Echantillon N° 04).

III.2.1.2.12. Oxydabilité au KMnO_4 :

La matière organique totale a été évaluée par la méthode de l'oxydabilité au permanganate de potassium (KMnO_4) (RODIER, 1996), en milieu acide à chaud vue sa rapidité.

L'eau est portée à ébullition en présence d'une solution de permanganate de potassium à N/80 dont l'excès est dosé après 10 minutes d'ébullition.

La différence du volume à analyser et du volume de KMnO_4 utilisé pour le titrage de l'eau distillée (témoin) va donner la teneur de KMnO_4 en $\text{mg O}_2/\text{l}$.

III.2.1.2.13. Absorbance en UV ($\lambda=254 \text{ nm}$) :

Les mesures de l'absorbance en UV à 254 nm ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque (JENWAY 6405 UV/Vis) avec un trajet optique de 1 cm (cuve en quartz).

III.2.2. Résultats et discussions

III.2.2.1. Qualité minérale des eaux brutes étudiées

Les résultats des analyses des paramètres minéraux des eaux étudiées sont présentés dans le tableau 22 suivant montrent :

Tableau 22 : Composante minérale de l'eau étudiée (janvier 2011).

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
<i>T (°C)</i>	14.5 – 24.5
<i>pH</i>	7.32 – 8.29
<i>Tur (NTU)</i>	1.3 – 10.4
<i>Cond ($\mu\text{S}/\text{cm}$)</i>	605 - 702
<i>TAC (°F)</i>	7.9 – 9.8
<i>NO_3^- (mg/l)</i>	50.50 ^(*)
<i>NO_2 (mg/l)</i>	0.066 ^(*)
<i>Cl (mg/l)</i>	416.89 ^(*)
<i>Mn^{2+} (mg/l)</i>	4.7 ^(*)
<i>Fe^{2+} (mg/l)</i>	0.16 ^(*)
<i>Cu^{2+} (mg/l)</i>	0.06 ^(*)

K^+ (mg/l)	2.2 ^(*)
Na^+ (mg/l)	95.73 ^(*)
Ca^{2+} (mg/l)	107.2 ^(*)
Mg^{2+} (mg/l)	34.08 ^(*)
TH (°F)	41 ^(*)
PO_3^{2-}	1.1 ^(*)
PO_4^{3-} (mg/l)	1.57 ^(*)
SO_4^{2-} (mg/l)	83 ^(*)

(*) : Valeur du 1^{er} échantillon)

La température des eaux de surface dépend du climat et des conditions atmosphériques (RODIER ; 1996). Dans nos eaux, la légère fluctuation est due à l'influence de la température de l'air. Le pH est voisin de la neutralité, par ailleurs, nos résultats ont montré que les conductivités enregistrées correspondent à une minéralisation moyenne ; elle peut être due à la contamination par les rejets urbains et industriels ainsi que la géologie des sols traversés. Les valeurs de la turbidité sont plus ou moins faibles est cela due à la stagnation des eaux lors des prélèvements ; elles pourraient être essentiellement de nature organique. Concernant l'alcalinité elle est souvent bicarbonatée car le pH est inférieur 8.3, le TAC exprime la teneur des bicarbonates dans l'eau. L'analyse des résultats montre des teneurs élevés en chlorure et sulfate ; elle peut être expliquée par la géologie des terrains traversés ou par l'utilisation des pesticides dans l'agriculture ou par une contamination directe par des rejets domestiques. Les phosphates pourraient être dus à des rejets industriels ou de l'utilisation des engrais phosphatés, leurs présence dans l'eau à des fortes concentrations favorise le développement massif des algues (RODIER ; 1996, POTELON et ZYSMAN ; 1992).

Les résultats des analyses effectuées donnent des valeurs de fer et manganèse plus ou moins élevées ; l'origine du fer est la pollution industrielle ou les terrains traversés lors de lixiviation, généralement le manganèse est associé au fer.

La forte teneur en nitrate provient généralement de l'utilisation extensive des engrais dans les terrains agricoles ; en cas de pluie les ions nitrates non assimilés par les plantes sont entraînés par lessivage vers les cours d'eaux qui alimentent le barrage, cette pollution induit une prolifération des plantes et des algues en surface du plan d'eau.

La présence d'un élément comme le cuivre se fait essentiellement par la pollution directe des eaux par les rejets industriels.

III.2.2.2. Qualité organique des eaux brutes étudiées

La charge organique présentée par l'oxydabilité au KMnO_4 , absorbance en UV et substance humique, apparait comme non négligeable, elle résulte de la pollution naturelle qui provient de la zone très boisée du site où se trouve le barrage et également d'une pollution exogène (rejets urbains et industriels, pratiques agricoles). La figure 38 présente les valeurs de la charge organique dans les eaux testées. Les valeurs de l'absorbance indiquent la présence de composés organiques à structure aromatique.

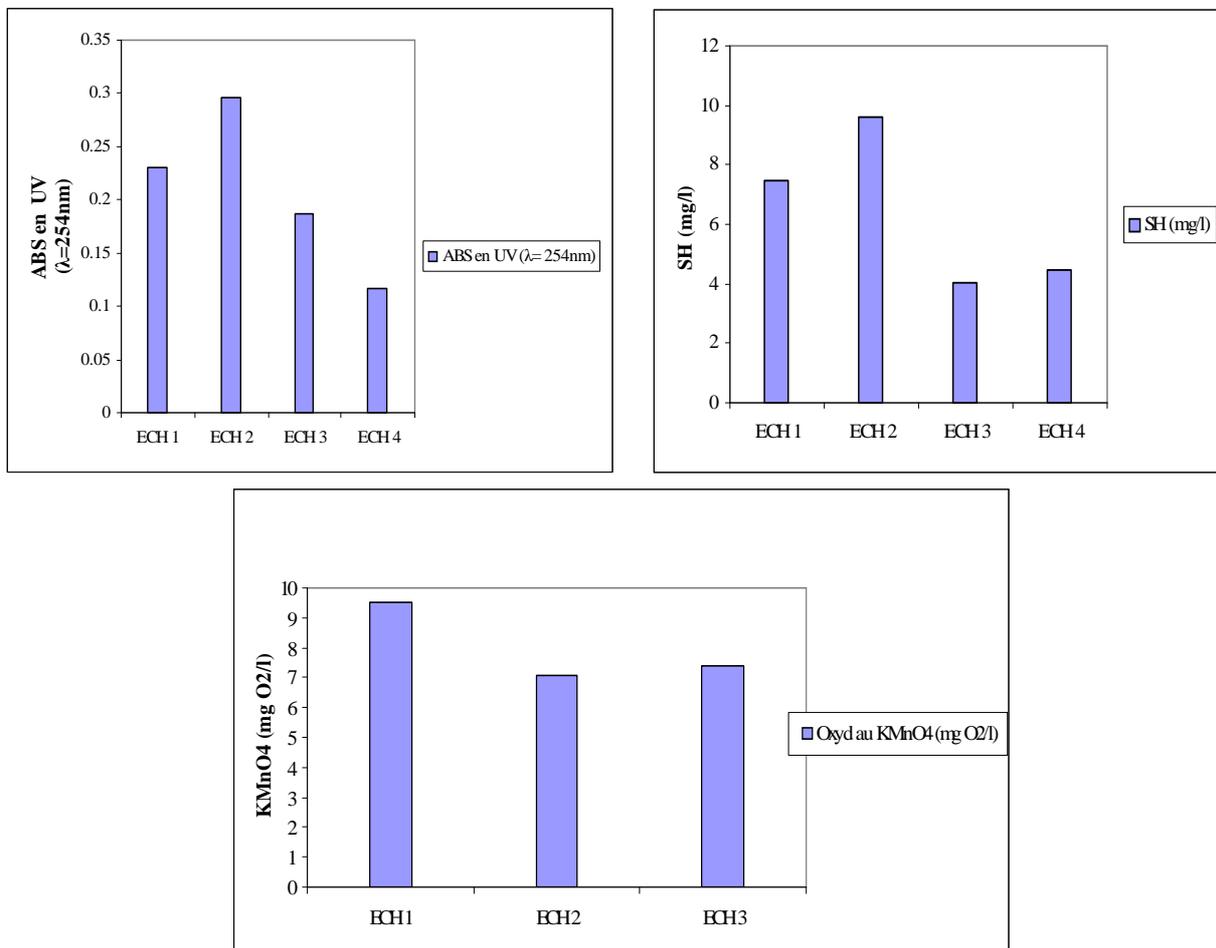


Figure 38: Valeurs de la charge organique des eaux de barrage Zit el Emba.

III.2.2.3. Qualité des eaux traitées issues de la station de traitement des eaux d'Azzaba

Un traitement conventionnel d'eau potable à partir des eaux de surface naturelles nécessite en général un traitement adapté aux paramètres de qualité à corriger, notamment ce qui concerne la matière organique naturelle. La combinaison de coagulation, décantation, filtration et chloration, est la technologie utilisée à la station de traitement d'Azzaba. L'eau potable issue de cette station présente une qualité minéralogique acceptable, mais cependant ce n'est pas le cas pour la qualité organique (tableau 23), ce qui peut engendrer la production des THM après l'étape de chloration. On peut observer aussi que quelques paramètres augmentent dans les eaux de robinet, ce qui nous laisse suspecter une contamination dans le réseau d'AEP.

Tableau 23 : Qualité physico-chimique et organique des eaux dans les différentes étapes de traitement de l'eau à la station d'Azzaba.

	<i>Eau brute</i>	<i>Eau décantée</i>	<i>Eau filtrée</i>	<i>Eau de sortie de station</i>	<i>Eau de robinet</i>
<i>Echantillon I</i>					
<i>T (°C)</i>	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
<i>pH</i>	7.62	7.59	7.56	7.55	7.54
<i>Tur (NTU)</i>	1.6	1	0.4	0.3	0.3
<i>Cond (μS/cm)</i>	702	681	685	685	685
<i>ABS UV (λ=254nm)</i>	0.231	0.215	0.184	0.167	0.171
<i>SH (mg/l)</i>	7.5	6.98	5.97	5.42	5.55
<i>TAC (°F)</i>	9.7	8.9	8.5	7.5	7.5
<i>Echantillon II</i>					
<i>T (°C)</i>	15	15	15	15	15
<i>pH</i>	7.75	7.62	7.59	7.56	7.65
<i>Tur (NTU)</i>	2.5	1.3	0.4	0.4	0.5
<i>Cond (μS/cm)</i>	714	704	702	710	720
<i>ABS (λ=254nm)</i>	0.296	0.293	0.265	0.250	0.245
<i>SH (mg/l)</i>	11.14	11.03	9.98	9.41	9.22

TAC (°F)	8.9	8.5	8.5	7.9	7.7
<i>Echantillon III</i>					
T (°C)	24.5	24.5	24.5	24.5	24.5
pH	8.29	8.13	7.91	7.83	7.75
Tur (NTU)	4.1	3.2	1.4	1.4	1.6
Cond ($\mu\text{S/cm}$)	605	603	600	605	609
ABS ($\lambda=254\text{nm}$)	0.187	0.176	0.156	0.149	0.153
SH (mg/l)	4.03	3.79	3.36	3.20	3.29
TAC (°F)	7.9	7.3	7.1	7.1	7.5
<i>Echantillon IV</i>					
T (°C)	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
pH	7.32	7.16	7.22	7.20	7.19
Tur (NTU)	10.4	9.5	5	1.5	1.9
Cond ($\mu\text{S/cm}$)	653	654	647	644	649
ABS ($\lambda=254\text{nm}$)	0.116	0.101	0.06	0.042	0.045
SH (mg/l)	4.48	3.89	2.31	1.61	1.72
TAC (°F)	9.8	9.5	9.4	9	8.5

III.3. ESSAIS D'ELIMINATION DE LA MATIER HUMIQUE

III.3.1. Elimination de la matière humique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium

III.3.1.1. Procédures expérimentales

d. Préparation des solutions

Le réactif coagulant utilisé est préparé de la même manière que pour les essais de floculation en eau distillée.

e. Description des essais

Au cours de notre essai, les échantillons d'eaux brutes enrichies avec des doses croissantes en coagulant sont soumis pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min ; c'est une phase brève pendant laquelle on procède à l'introduction du coagulant. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée 17 minutes ; c'est une phase plus longue d'agitation lente pendant laquelle se produit la formation du floc. Le surnageant est récupéré après un temps de décantation de 30 minutes pour être filtré sous vide sur membrane de porosité 0.45 μm , le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

III.3.1.2. Résultats et discussions

Les résultats présentés dans les figures 39, 40 et 41, indiquent que le comportement des quatre échantillons d'eaux brutes coagulées ont globalement la même allure. Nous observons une augmentation de rendement jusqu'à un optimum puis une diminution, toute fois la valeur de la dose optimale de coagulant est décalée selon l'échantillon.

Le barrage Zit El Amba situé dans une région très boisée, ses eaux caractérisées par une turbidité moyenne (10.4 NTU), pourrait être essentiellement de nature organique, nous pouvons globalement observer que le pourcentage d'abattement de la turbidité est importante et augmenter au fur et à mesure que la dose de coagulant augmente jusqu'à une dose optimale puis se décroît (Figure 39).

L'ensemble des résultats des eaux de surface testés coagulées par le sulfate d'aluminium, donne les résultats présentés dans les figures 40 et 41, et qui correspond à l'évolution des paramètres physico-chimiques et organiques et ainsi leurs rendements d'abattement.

Le suivi du pH final des essais, tel qu'il apparaît sur la figure 42, accuse une diminution progressive au fur et à mesure que de la dose de coagulant augmente. Ce qui est prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium. A l'optimum, le pH est assez voisin de 6.

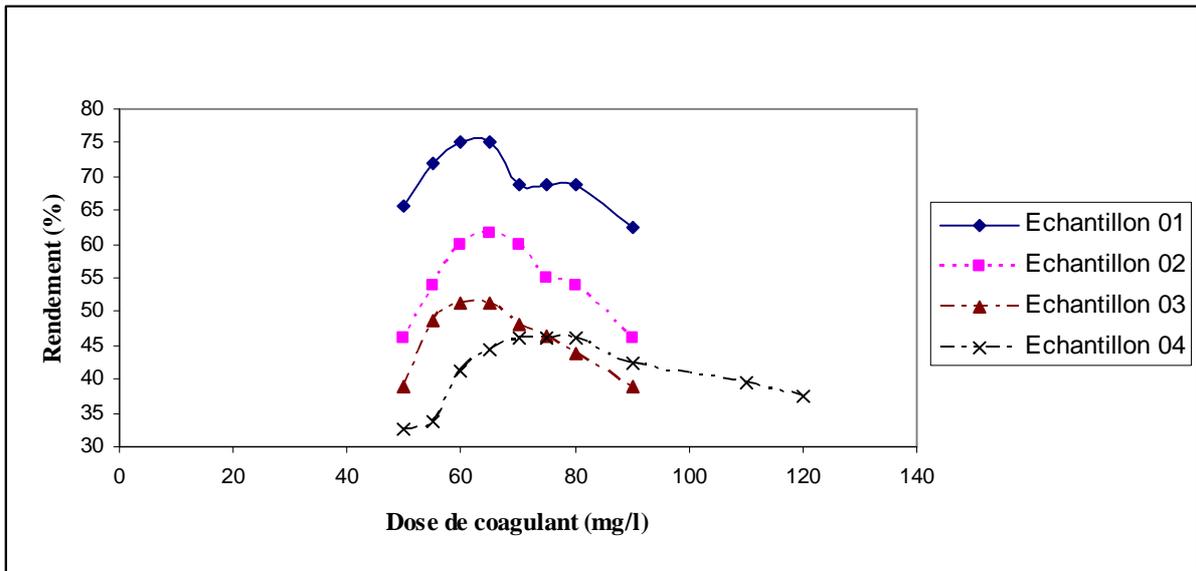


Figure 39: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de coagulant.

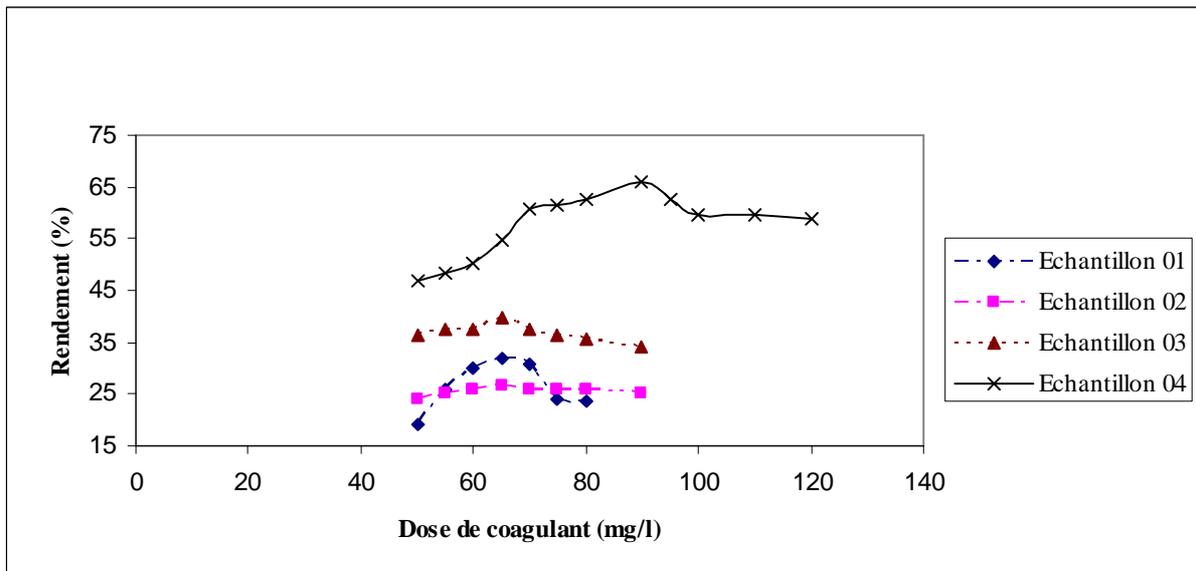


Figure 40: Evolution de rendement d'élimination des substances humiques en fonction de la dose de coagulant.

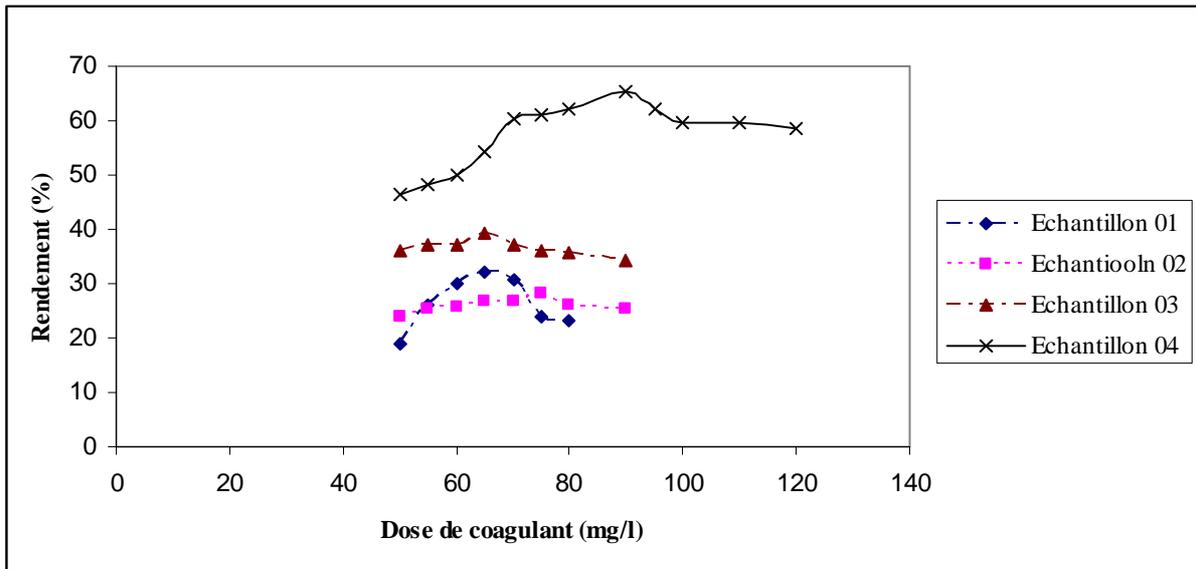


Figure 41: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm en fonction de la dose de coagulant.

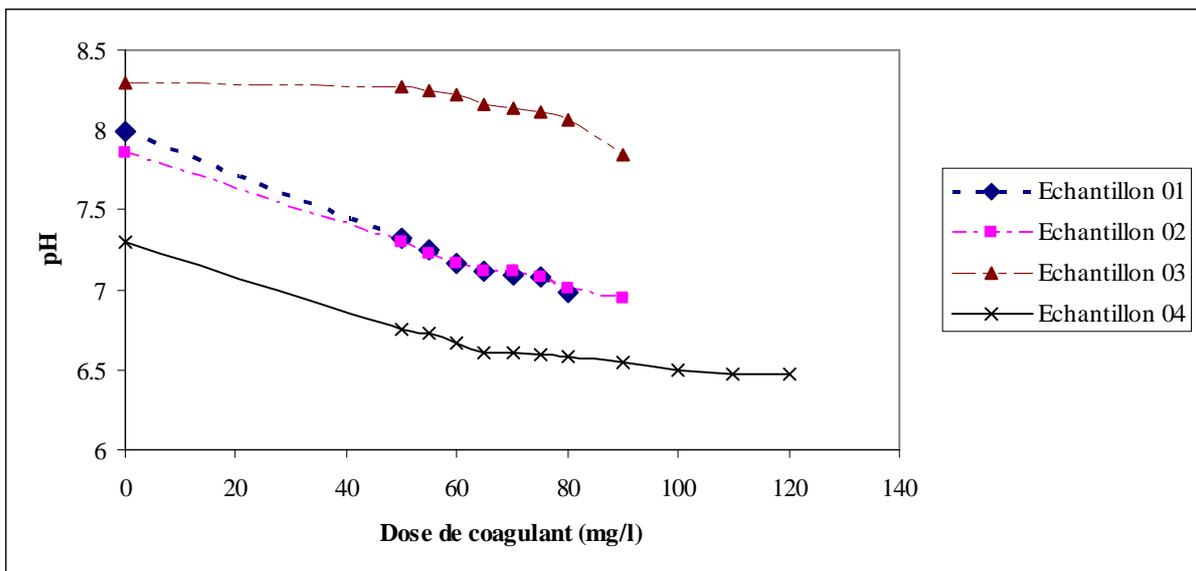


Figure 42 : Evolution du pH en fonction de la dose de coagulant.

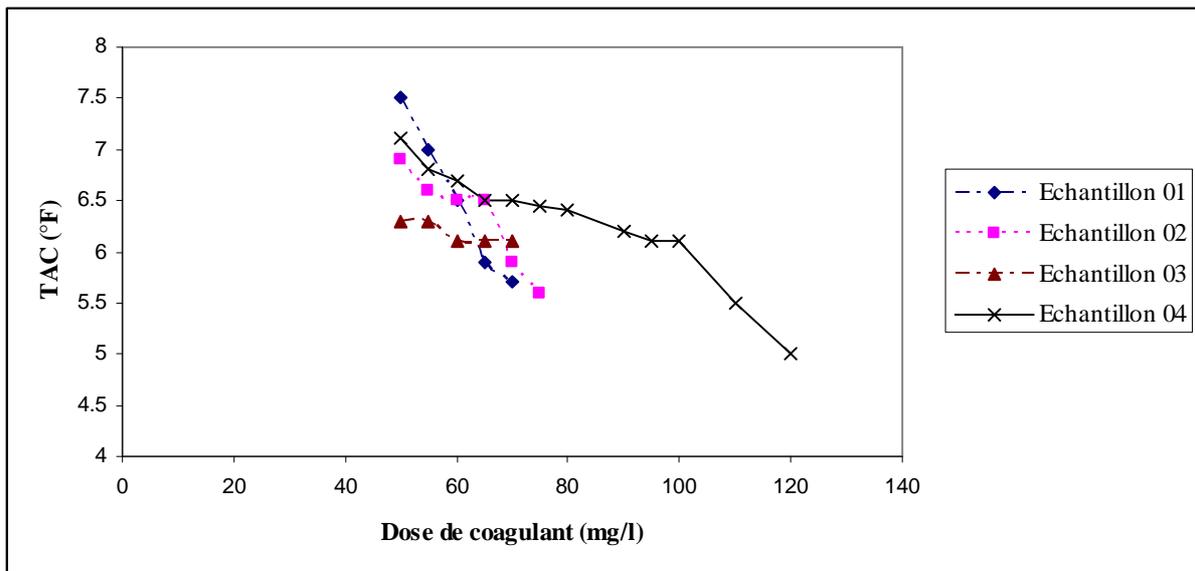


Figure 43 : Evolution du TAC en fonction de la dose de coagulant.

L'élimination de la matière organique notamment de type humique par les essais de coagulation floculation, peut être attribuable aux dimensions et poids molaires élevés des différentes fractions de ces substances (ACHOUR et GUESBAYA, 2005). Les propriétés se rapportant à la structure des SH facilitant leur élimination par formation, grossissement et sédimentation des floes.

BABOCK et SINGER (1971) soulignant que la coagulation des acides fulviques nécessite des doses plus importantes en coagulant que les acides humiques qui se caractérisent par des masses moléculaires plus élevées rendent plus rapide leur précipitation.

La présence des quantités appréciables en calcium et en magnésium constitutifs de la dureté des eaux peut contribuer à l'amélioration de l'élimination de certains composés organiques (JEKEL, 1986 ; ACHOUR, 2001). Les ions calcium sont susceptibles d'inverser la charge négative des espèces hydrolysées de l'aluminium même à des pH basiques lorsque la force ionique du milieu est maintenue constante. De plus la formation de complexe Ca-composé organique peut aboutir directement à la formation d'une forme insoluble pouvant précipiter.

L'évolution de rendement d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (figure 40 et 41) montre que les doses de coagulant sont beaucoup plus importantes et ce due probablement à la variation de la composante minérale de l'eau de barrage étudiée. Le tableau 24 récapitule les rendements maxima et les doses optima pour l'élimination de la matière organique.

Tableau 24: Présentation des doses optimales et rendements maxima d'abattement de la matière organique au cours de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Substance humique		
<i>Echantillon</i>	<i>Dose optimale (mg/l)</i>	<i>Rendement maximal (%)</i>
01	65	32
02	75	28.41
03	65	39.57
04	90	65.84
Absorbance en UV		
<i>Echantillon</i>	<i>Dose optimale (mg/l)</i>	<i>Rendement maximal (%)</i>
01	65	32.03
02	75	28.38
03	65	39
04	90	65.51

L'évolution de rendement d'élimination de la matière organique indique que la restabilisation des particules formées n'est pas très évidente même au-delà de l'optimum et donc pour un excès de coagulant. Ceci s'explique par la présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium (soluble ou insoluble) et les SH.

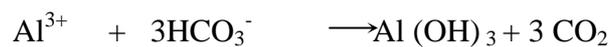
De plus la composante minérale de l'eau testés et surtout les cations de type calcium ou magnésium pourront favoriser un effet de pontage entre les SH et les sites de l'hydroxyde d'aluminium.

Les rendements d'élimination semblent augmenter globalement au fur et à mesure que la composante minérale de l'eau devient importante. Il est difficile de préciser la part prise par chaque paramètre d'une manière individuelle ou par des effets synergiques.

L'efficacité d'élimination de la matière organique serait étroitement liée à la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs.

Divers auteurs (ACHOUR, 2001 ; BEN ALIA et AMRANE, 2002 ; GUESBAYA, 1998 ; HECINI, 2008) ont ainsi observé les effets individuels ou synergiques d'espèces minérales sur la floculation de la matière organique.

Les ions bicarbonates HCO_3^- , en plus de leur pouvoir tampon, favorisent la formation de l'hydroxyde d'aluminium (LETTERMAN et VANDERBROOK, 1983) selon la réaction ci-dessous et ceci est confirmé par la baisse du pH au cours des essais et celle du TAC (figure 42 et 43).



D'après les résultats que nous avons obtenus (figure 44), on peut observer que la matière organique de notre eau, semble mieux éliminée dans une gamme de pH entre 6.4 et 7.3.

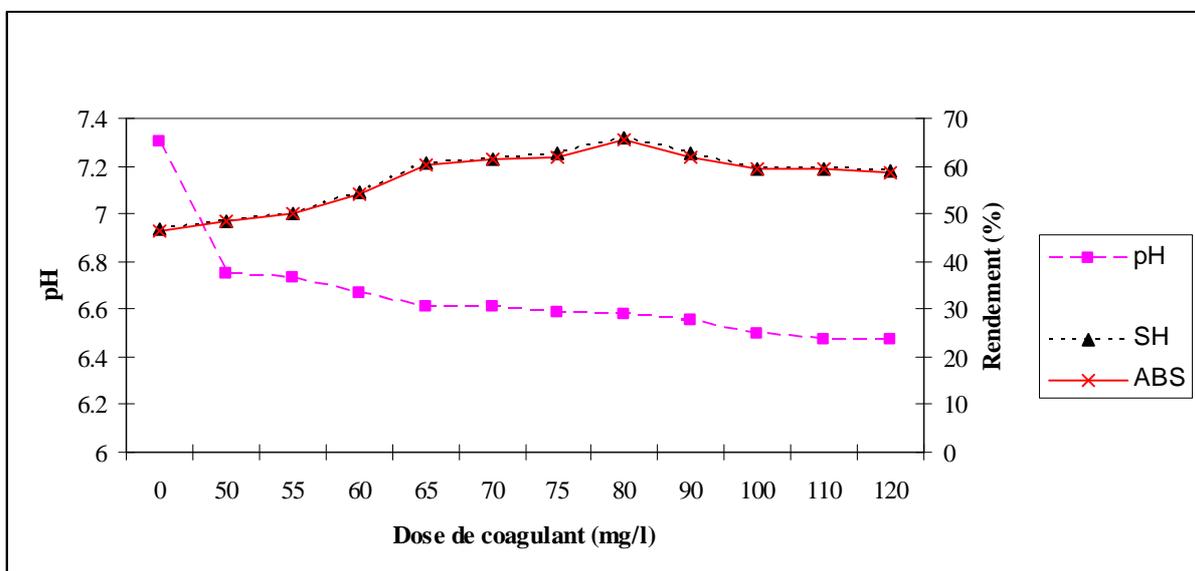


Figure 44: Effet du pH sur l'évolution d'élimination de la MON en fonction de la dose de coagulant (Echantillon 04).

III.4. EFFET DES ADJUVANTS

L'effet des adjuvants sera réalisé à travers la combinaison de réactifs adsorbants et du coagulant. Le coagulant choisi sera le sulfate d'aluminium. Par ailleurs, différents matériaux adsorbants seront testés.

III.4.1. Procédures expérimentales

e. Préparation des solutions

- a. Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium, préparé de la même manière que pour les essais de floculation en eau distillée.
- b. Les matériaux adsorbants sont le charbon actif en poudre (CAP), la bentonite activée de Mostaghanem et l'alumine activée. Les caractéristiques de ces adsorbants sont présentées dans le chapitre (II) de la partie expérimentale.

f. Description des essais

- a. Les essais de floculation-adsorption sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire, les conditions d'agitation adoptées sont les mêmes que pour les essais de floculation-adsorption présentées dans le chapitre (II) de la partie expérimentale.

III.4.2. Résultats et discussion

III.4.2.1. Combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (45, 46 et 47). Les rendements d'élimination de la matière organique et de la turbidité atteignent, à dose optimale en sulfate d'aluminium, des valeurs importantes au pH voisin de la neutralité (figure 45), le pourcentage d'abattement des SH et de l'absorbance en UV, augmente progressivement avec l'augmentation de la dose de charbon actif utilisé. Des rendements appréciables sont obtenus (>90%) à des doses optimales en charbon actif (200 à 400 mg/l). Comparativement au rendement d'élimination des SH au sulfate d'aluminium seul, l'utilisation du charbon actif combiné à ce coagulant, améliore le rendement d'élimination, cette amélioration peut être justifiée par un phénomène

d'adsorption supplémentaire sur les sites du charbon actif en plus de l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium.

De plus et d'après les résultats illustrés, on peut observer que l'abattement de la MO de l'échantillon 04 est appréciable par rapport aux autres échantillons, et cela peut être dû de l'acidité du pH pendant l'opération de Jart-test (figure 45), donc il ya lieu de penser que le pH peut présenter un paramètre fondamental dans la réaction de fixation de la MO sur le charbon actif.

La littérature précise que contrairement aux molécules organiques aliphatiques, les molécules aromatiques sont bien éliminées par rétention sur le charbon actif (LECLOIREC, 1985 ; GAID et al., 1991).

De même, l'étude d'adsorption des molécules organiques (phénol, paranitrophénol, acides benzoïque, salicylique et picrique) sur des charbons actifs bruts ou ayant subi des traitements, indique que les phénomènes d'adsorption sont essentiellement dus aux interactions de Van der Walls mis en évidence par leur aspect énergétique (JULIEN et MAZET, 1994).

Des études déjà réalisées par Randtke et Jespen (1982), ont signalé que l'adsorption de matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique, notamment par la présence de cations bivalents particulièrement Ca^{2+} .

D'autre part, selon Rezeg (2010), les essais de combinaison réalisés à pH=7 avec le charbon actif et le sulfate d'aluminium à une dose optimale montrent que les SH peuvent être notablement éliminées par ce processus. Cependant, les rendements d'élimination diminuent lorsque le sulfate d'aluminium est combiné à une dose inférieure à l'optimale. De plus, la quantité de CAP utilisée dans ce dernier cas s'avère plus importante. Cette demande en CAP permet d'augmenter les sites d'adsorption pour les SH lesquelles nécessitent un charbon actif macroporeux.

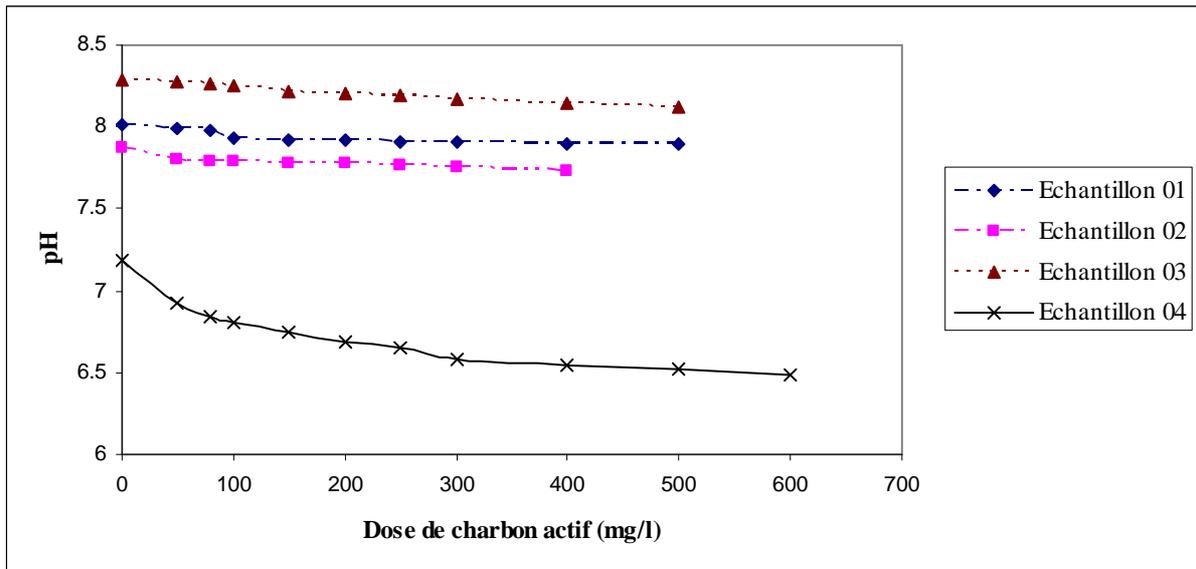


Figure 45: Evolution du pH en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP)
 (01):[AlSO₄]=65mg/l, (02):[AlSO₄]=75mg/l, (03):[AlSO₄]=65mg/l, (04) :[AlSO₄]=90mg/l.

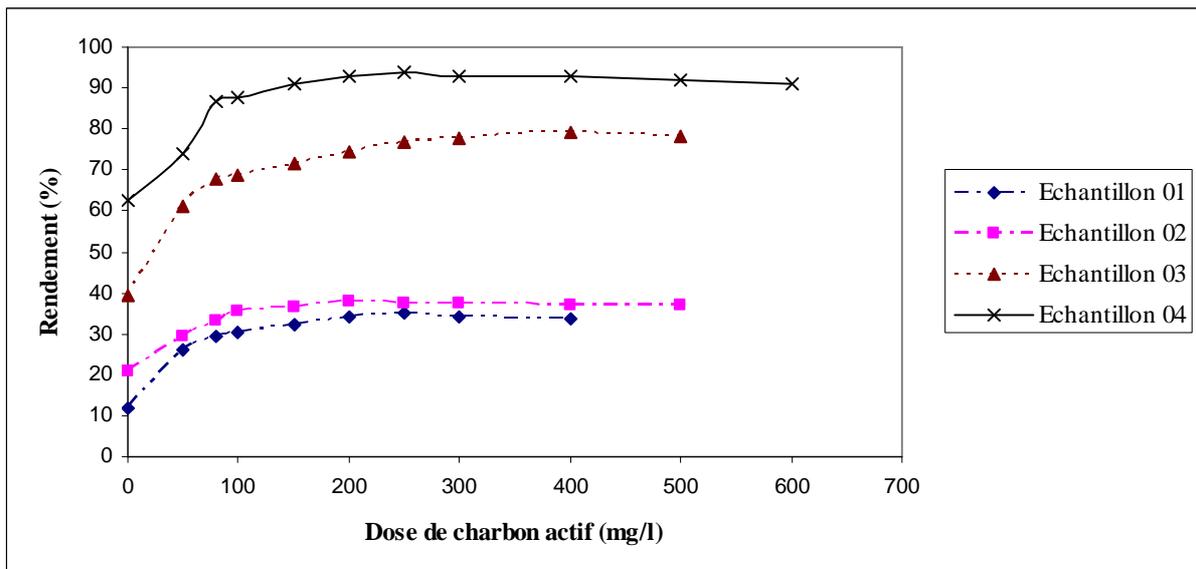


Figure 46: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP)
 (01):[AlSO₄]=65mg/l, (02):[AlSO₄]=75mg/l, (03):[AlSO₄]=65mg/l, (04) :[AlSO₄]=90mg/l.

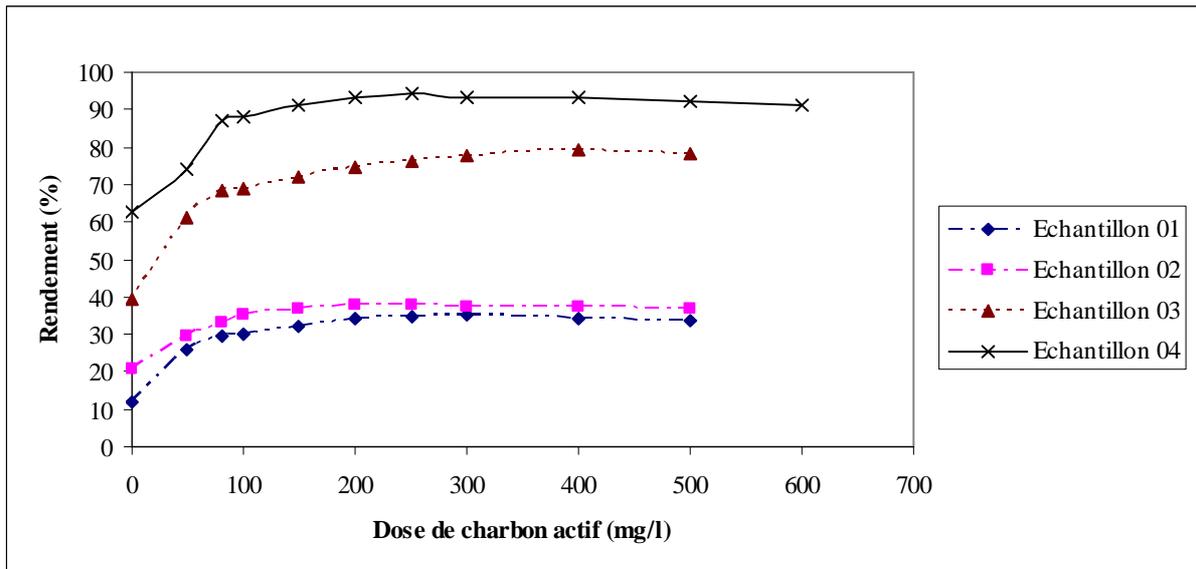


Figure 47: Evolution de rendement d'élimination des substances humiques en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP)

(01):[AlSO₄]=65mg/l, (02):[AlSO₄]=75mg/l, (03):[AlSO₄]=65mg/l, (04) :[AlSO₄]=90mg/l.

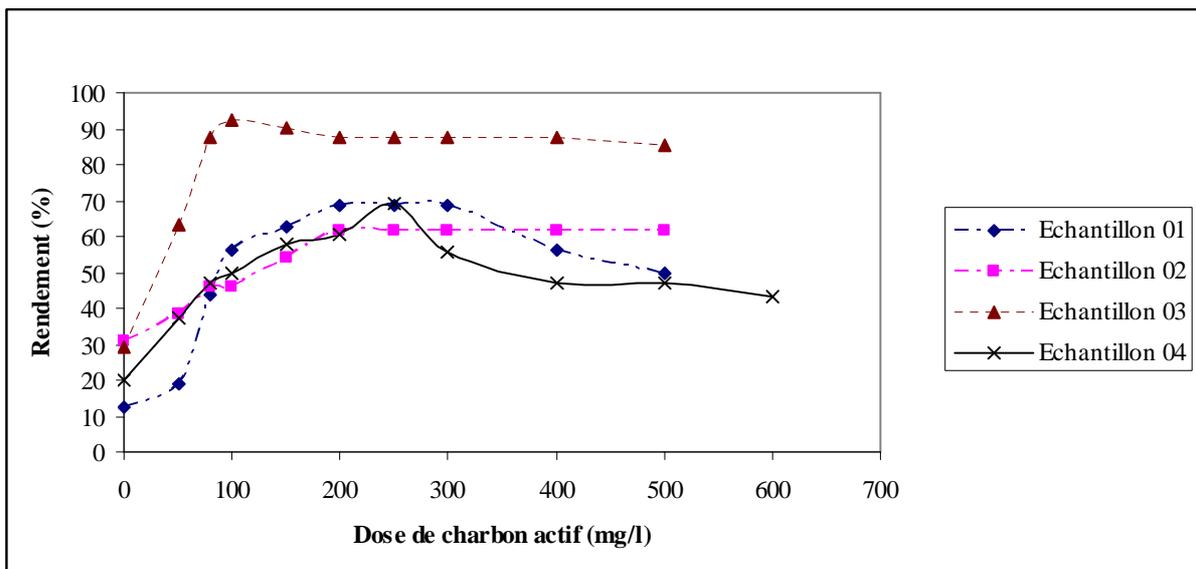


Figure 48: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de charbon actif en poudre (CAP)

(01):[AlSO₄]=65mg/l, (02):[AlSO₄]=75mg/l, (03):[AlSO₄]=65mg/l, (04) :[AlSO₄]=90mg/l,

III.4.2.2. Combinaison sulfate d'aluminium/bentonite activée

Les résultats récapitulés sur les figures 49, 50 et 51, nous permettent d'apprécier la variation du pourcentage d'élimination des substances humiques et de la turbidité en fonction de la

dose de bentonite activée. Il ressort de ces courbes qu'en eau naturelle, la bentonite provoque une amélioration du rendement par rapport à celui du sulfate d'aluminium seul.

Les composantes minérales dissoutes dans les eaux naturelles peuvent influencer la quantité de la MON éliminée et donc le mécanisme des réactions. De nombreux auteurs font référence aux pontages cationiques dans les mécanismes d'adsorption de la matière organique naturelle sur les surfaces minérales (PARFITT et al., 1977 ; JEKEL, 1986 ; GU et al., 1994). La nature et les proportions en certains éléments minéraux influencent directement l'efficacité d'élimination de la matière organique.

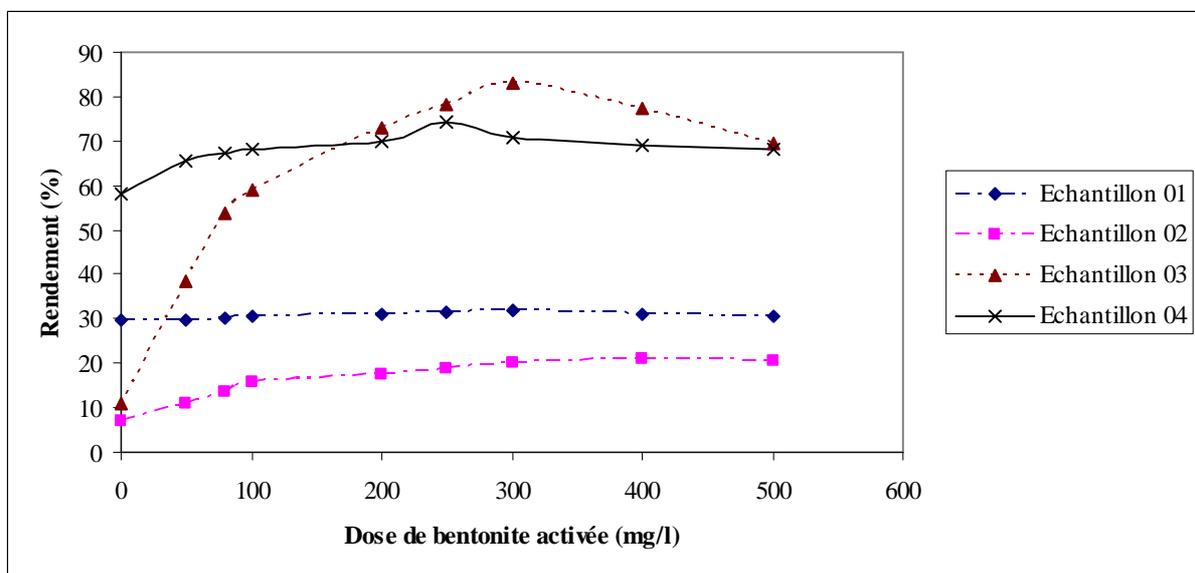


Figure 49: Evolution de rendement d'élimination des SH en fonction de la dose de la bentonite activée.

(01):[AlSO₄]=65mg/l, (02):[AlSO₄]=75mg/l, (03):[AlSO₄]=65mg/l, (04) :[AlSO₄]=90mg/l.

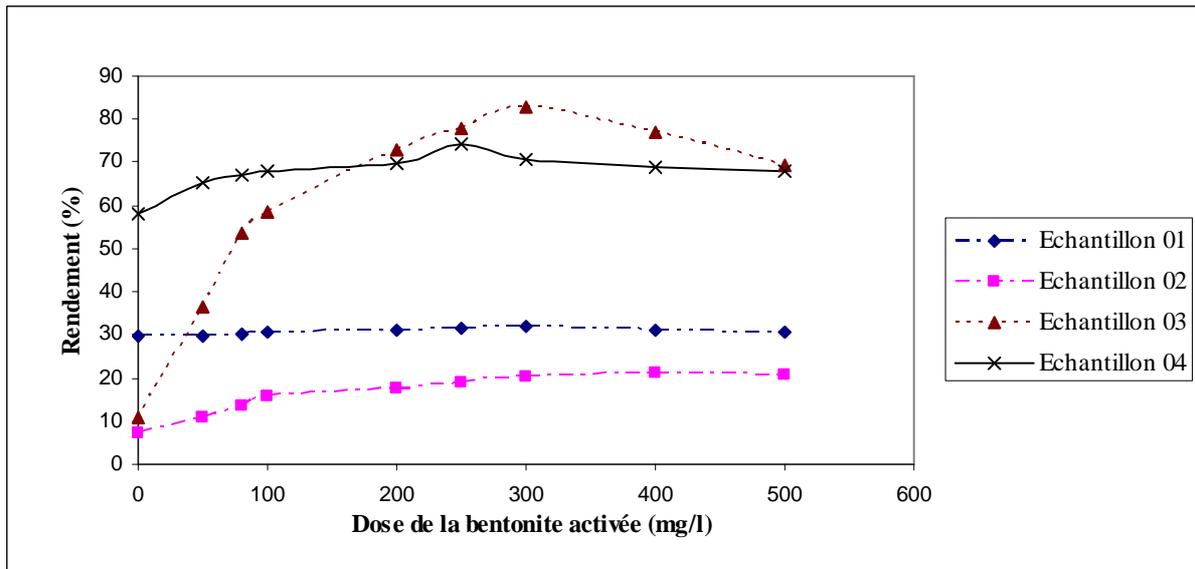


Figure 50: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose de la bentonite activée.

(01): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (04) : $[AlSO_4]=90\text{mg/l}$.

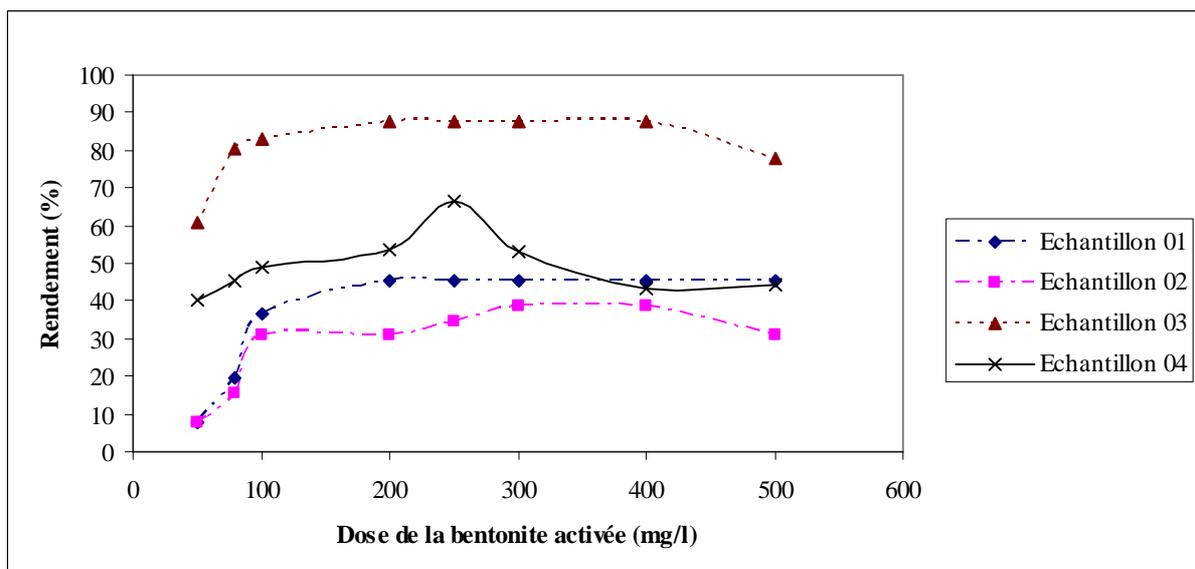


Figure 51: Evolution de rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de la bentonite activée.

(01): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (04) : $[AlSO_4]=90\text{mg/l}$.

Au vu des résultats obtenus, il y a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans l'interprétation des mécanismes. La présence de la bentonite activée a élargi la gamme optimale de pH par rapport à l'essai en présence du coagulant seul (figure 52).

Notons que le pH final des solutions et les TAC sont diminués avec l'augmentation de la masse de bentonite activée quand celle-ci est rajoutée durant la phase d'agitation rapide (figure 52).

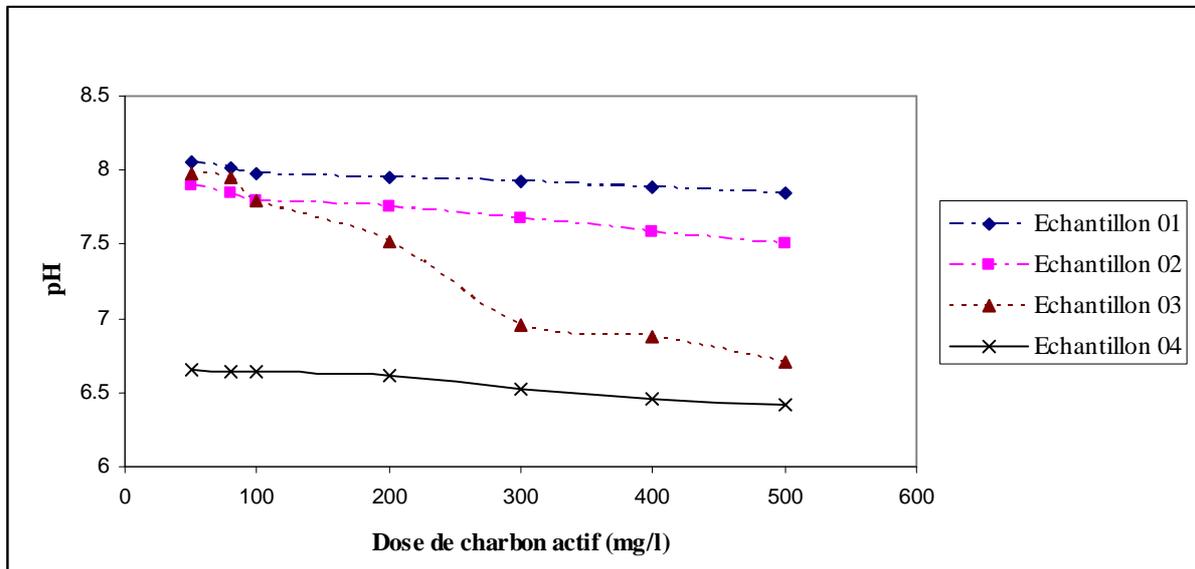


Figure 52: Evolution du pH en fonction de la dose de la bentonite activée.

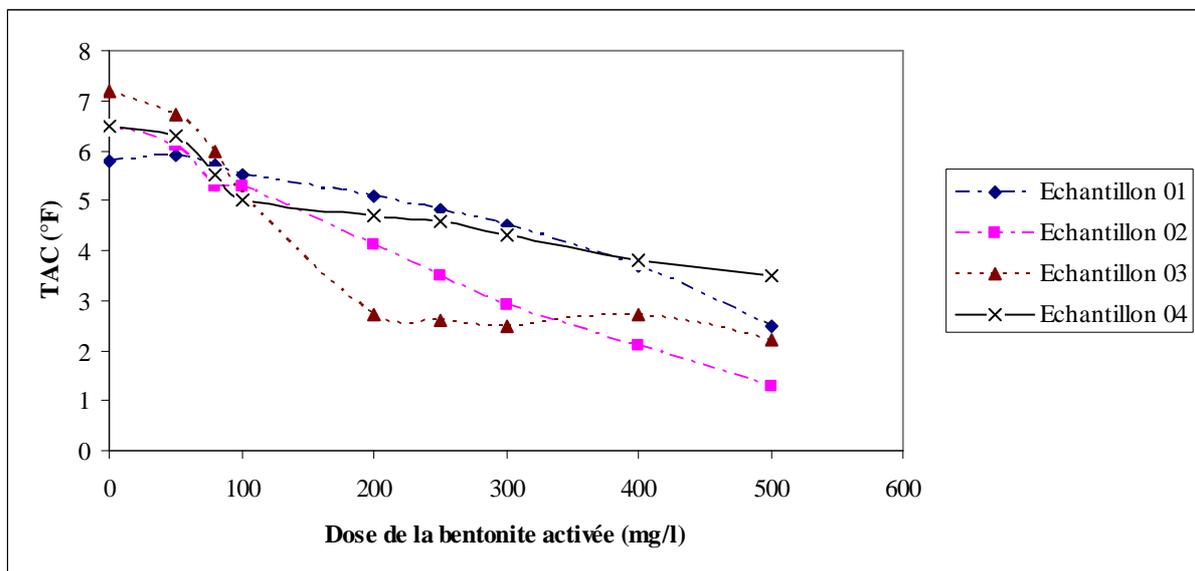


Figure 53: Evolution de rendement de TAC en fonction de la dose de la bentonite activée.

(01): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$, (04) : $[AlSO_4]=90\text{mg/l}$.

III.4.2.3. Combinaison sulfate d'aluminium/alumine activée

Pour étudier l'effet d'alumine activée sur l'élimination de la matière organique contenue dans une eau de surface par coagulation-floculation, nous avons coagulé à la dose optimale de sulfate d'aluminium déterminée au préalable des béchers contenant des doses croissantes d'alumine activée. Les résultats obtenus et qui illustrent l'évolution des rendements d'élimination de la matière organique naturelle et de la turbidité sont représentés sur les figures 54, 55, et 56. .

L'ensemble des courbes fait globalement apparaître que le pourcentage d'abattement de la matière organique augmente (46,6 %) d'une part avec les doses croissantes en alumine activée et d'autre part avec la dose constante de sulfate d'aluminium. Donc l'abattement de la matière organique et surtout de type humique serait la conséquence de l'effet des deux réactifs.

L'alumine activée de par sa morphologie améliorée, avec ses nombreux sites d'adsorption et une surface spécifique élevée, explique les réactions de complexation entre les fonctions carboxyliques de la matière naturelle humique et ses sites superficiels.

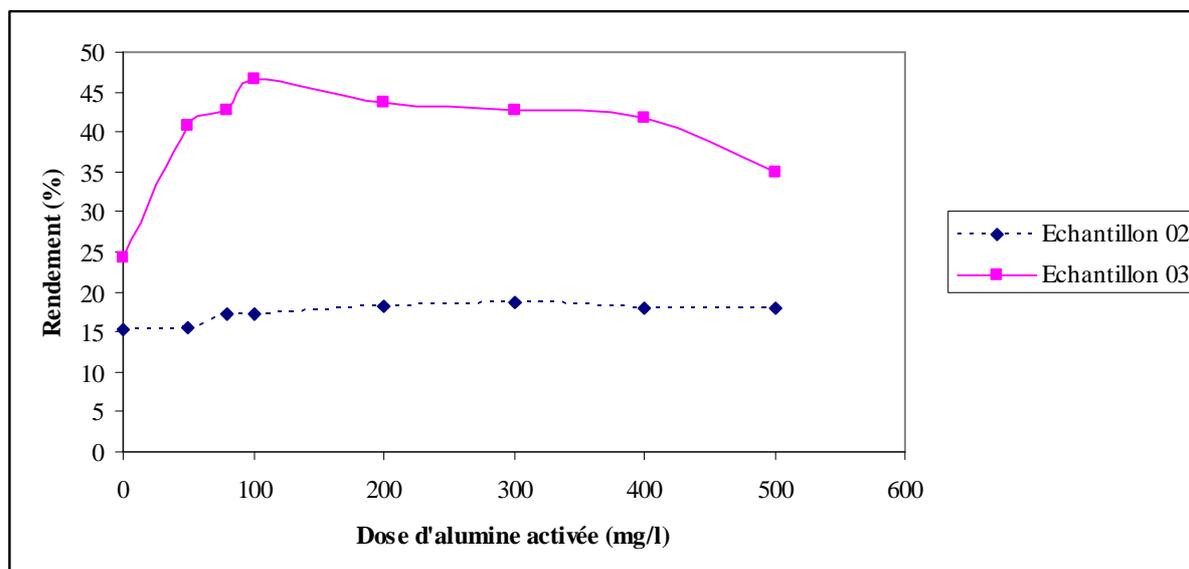


Figure 54: Evolution de rendement d'élimination de l'absorbance UV en fonction de la dose d'alumine activée. (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$.

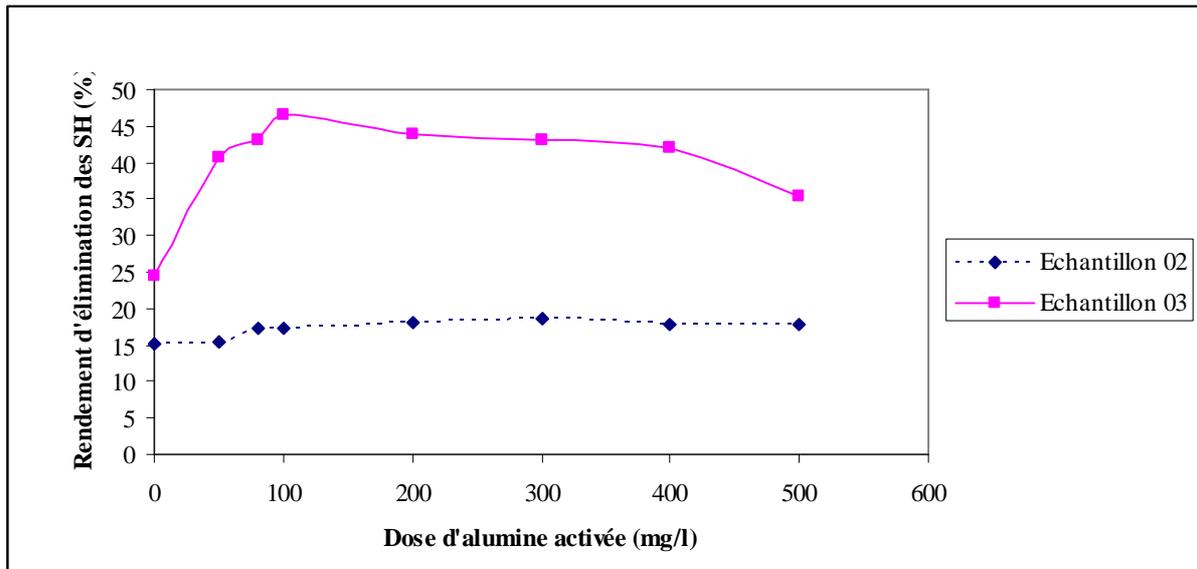


Figure 55: Evolution de rendement d'élimination des SH en fonction de la dose d'alumine activée. (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$.

Nous avons également constaté que pour les mêmes doses en alumine activée, l'élimination de la turbidité s'améliore et atteint à un rendement maximal de 92.68 % (figure 56).

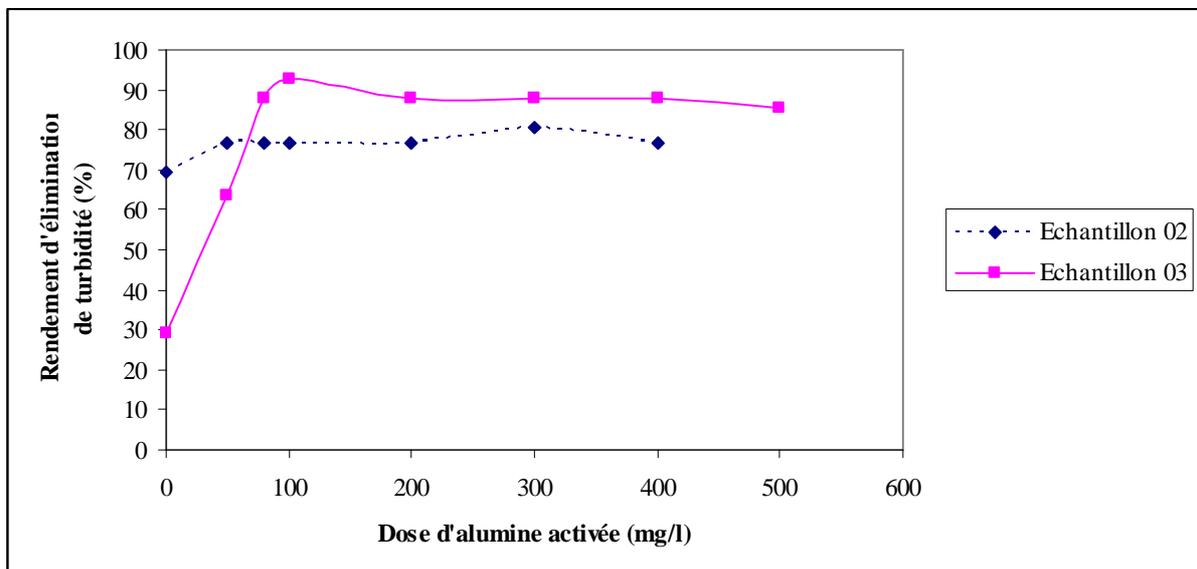


Figure 56: Evolution de rendement d'élimination de turbidité en fonction de la dose d'alumine activée. (02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$.

Rezeg (2010) constate que l'optimum d'élimination des SH se situe dans la gamme des pH acides. Nous avons également constaté que le pourcentage d'abattement de la matière organique et de la turbidité est amélioré lorsque le pH est plus proche de l'acidité (figure 57)

On peut également constater que le pH final des solutions et les TAC diminuent avec l'augmentation de la masse d'alumine activée (figures 57 et 58).

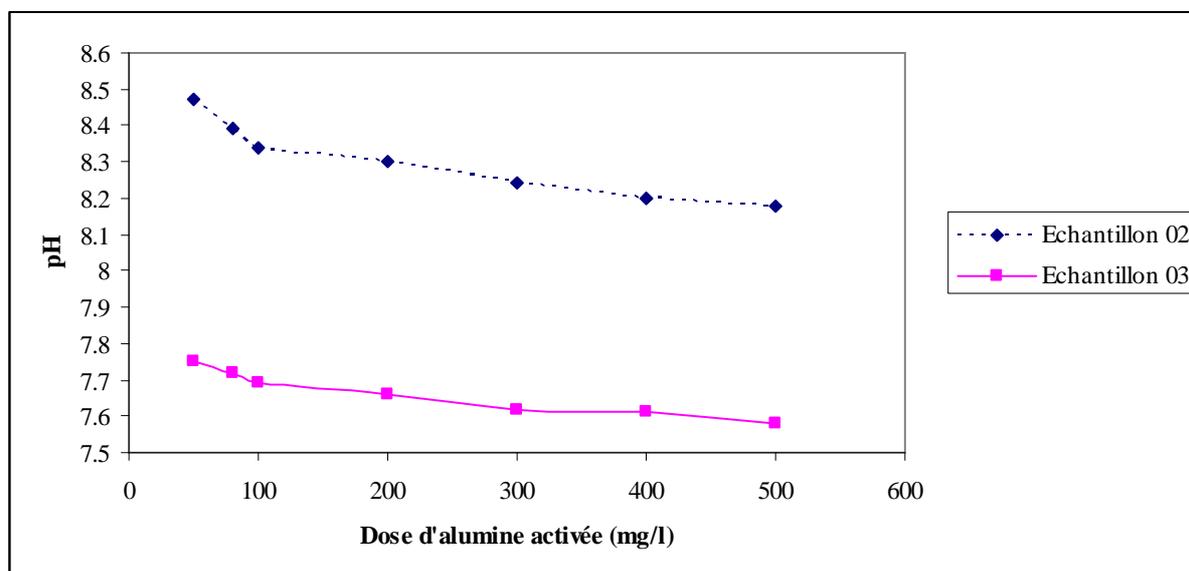


Figure 57: Evolution du pH en fonction de la dose d'alumine activée.

(02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$.

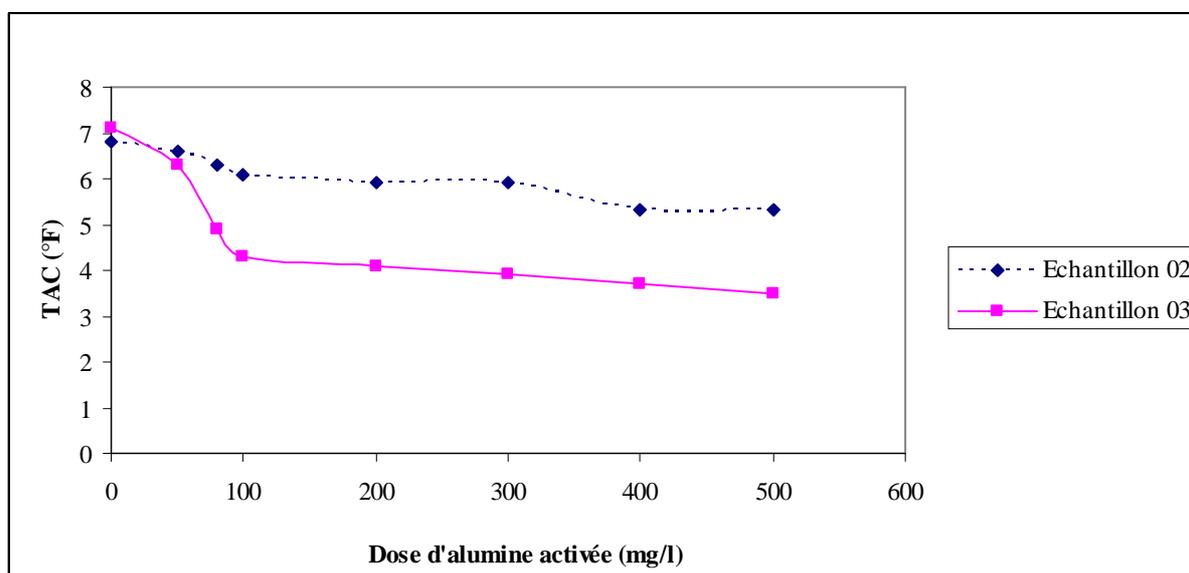


Figure 58: Evolution du TAC en fonction de la dose d'alumine activée.

(02): $[AlSO_4]=75\text{mg/l}$, (03): $[AlSO_4]=65\text{mg/l}$.

III.5. INFLUENCE DE LA CHLORATOIN

L'emploi de la chloration est fondamental aussi bien dans le traitement des eaux souterraines que des eaux de surface. Cependant, certains oxydants chimiques et notamment le chlore peuvent intervenir sur les substances minérales et organiques des eaux (DORE, 1989). Ceci peut mener à une forte consommation en chlore accompagnée de la formation de sous produits organohalogénés potentiellement toxiques (ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993 ; LECURIEUX et al, 1996). Dans cette phase, nous présentons l'application du procédé de chloration sur l'eau de barrage étudiée en tenant compte de différents paramètres tels que le taux et le temps de chloration.

III.5.1. procédures expérimentales

b. Préparation des solutions

- ✓ La solution du chlore est préparée de la même manière que pour les essais de chloration en eau distillée.

b. Description des essais de chloration

- ✓ La chloration se fait par ajout de micro volumes d'eau de Javel diluée au 1/10. Le chlore consommé est alors déduit de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré par iodométrie (RODIER, 1996)

III.5.2. Résultats et discussion

III.5.2.1. Potentiels de consommation en chlore

Le potentiel de consommation en chlore ($PCCl_2$) est la capacité maximale de réactivité des eaux vis-à-vis du chlore. Pour notre eau de surface brute le ($PCCl_2$) est déterminé pour une dose de chlore introduite de 20 mg/l et un temps de contact de 24 heures.

Après 24 de temps, la valeur de ($PCCl_2$) est de 12,54 mgCl₂/l avec un taux d'abattement UV, représentatif de la dégradation de la matière organique de l'ordre de 32,55 %.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons constater qu'après 24 heures de temps de contact, la demande en chlore est considérable et semble facilement corrélable aux caractéristiques physico chimiques de l'eau et surtout aux teneurs et à la nature des constituants tant

organiques que minéraux. Le rôle clé de la matière organique et surtout de type humique, riches en noyaux aromatiques responsables de la réactivité vis-à-vis du chlore, est confirmé par l'observation que la consommation en chlore qui s'accompagne d'une diminution de l'absorbance en UV.

Il faut aussi signaler que la présence et l'intervention d'ions chlorures et sulfates, en provoquant une diminution de potentiel de consommation en chlore, peut rendre plus complexe le schéma réactionnel de consommation du chlore (ACHOUR et GUERGAZI, 2002). L'effet inhibiteur de la consommation en chlore est moins important en présence de sulfates que des chlorures. La présence de fer et de manganèse peut aussi induire des variations dans les demandes en chlore et dans l'évolution de l'aromaticité des composés organiques. Elle semble également favoriser des schémas réactionnels compétitifs et complexes au cours de la chloration des solutions aqueuses synthétiques de substances humiques (ACHOUR et GUERGAZI, 2003).

III.5.2.2. Influence du taux de chloration (Break point)

Pour la chloration de l'eau de barrage, nous avons ajouté à un même volume d'eau à examiner des doses croissantes de chlore. Après un temps de contact d'une heure, on contrôle le chlore résiduel. L'évolution du chlore résiduel en fonction du chlore introduit lors de la chloration de l'eau de barrage étudiée a abouti aux résultats représentés sur la figure 59.

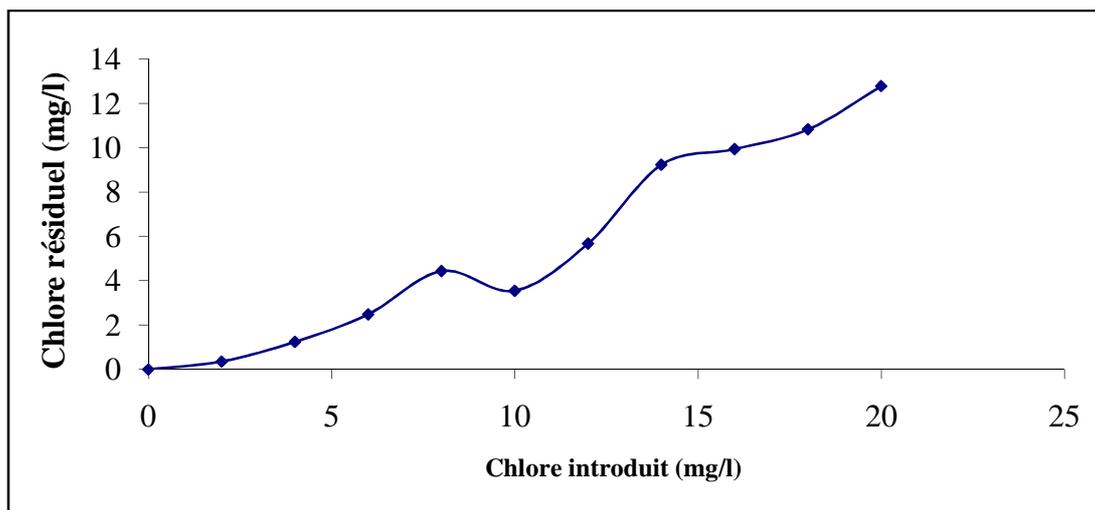


Figure 59: Break point ou point de rupture de l'eau étudiée.

Cette courbe est connue en traitement des eaux sous la dénomination de courbe de break point. Nous remarquons que, sur cette courbe, le chlore résiduel passe par un maximum puis décroît, passe par un minimum et croit ensuite régulièrement, ce qui signifie que la demande

en chlore est satisfaite. Ceci est dû au fait que le chlore, dans un premier temps se combine avec la matière organique et avec l'ammoniaque, pour donner naissance à des organohalogénés et des chloramines.

Le point de rupture ou break point correspond à l'oxydation complète de l'azote ammoniacal et l'apparition dans le milieu de chlore libre. Dans notre cas, il correspond à 3.55 mg/l.

La formation des chloramines est très rapide, par contre les réactions de leur destruction sont très lentes. Pour des taux de chloration élevés et un temps de contact assez grand, la réaction totale conduit à la dégradation totale de l'azote ammoniacal. L'écart entre la droite des abscisses et le point de rupture (B.P) est important, cela pourrait correspondre à la présence de trichloramines non réductible par le chlore ou bien celle de chloramines organique difficilement dégradable au cours de l'oxydation. Les composés organochlorés peuvent aussi se former.

L'excès de ces composés formés témoignerait d'une mauvaise qualité de l'eau brute. Les teneurs élevées en composés organiques et les faibles teneurs en azote ammoniacal laissent à penser que l'azote organique peut être lié à des composés organiques azotés tels que les substances humiques, les chlorophylles, acides aminés, Le break point observé pourrait être dû à l'oxydation de cet azote organique au cours de la chloration.

Notons également que la présence de l'azote ammoniacal en milieu aqueux contenant de la matière organique et du chlore entraîne des réactions compétitives chlore/ammoniac et chlore/matières organiques. La formation des chloramines (réaction chlore/ammoniac) est parallèle à celle d'organohalogénés (réaction chlore/matières organiques) notamment les trihalométhanes (THM). (*ACHOUR et MOUSSAOUI, 1993*).

III.5.2.3. Cinétiques de consommation en chlore

La cinétique de consommation en chlore pour l'eau testée ont été réalisées pour une dose de chlore introduite égale à 20 mg/l, et un temps de contact variant jusqu'à 24 heures. Le chlore consommé est déduit par la différence entre le chlore introduit (mg/l) et le chlore résiduel (mg/l). La figure suivante montre la cinétique de consommation en chlore pour un temps allant jusqu'à 4 heures de réaction.

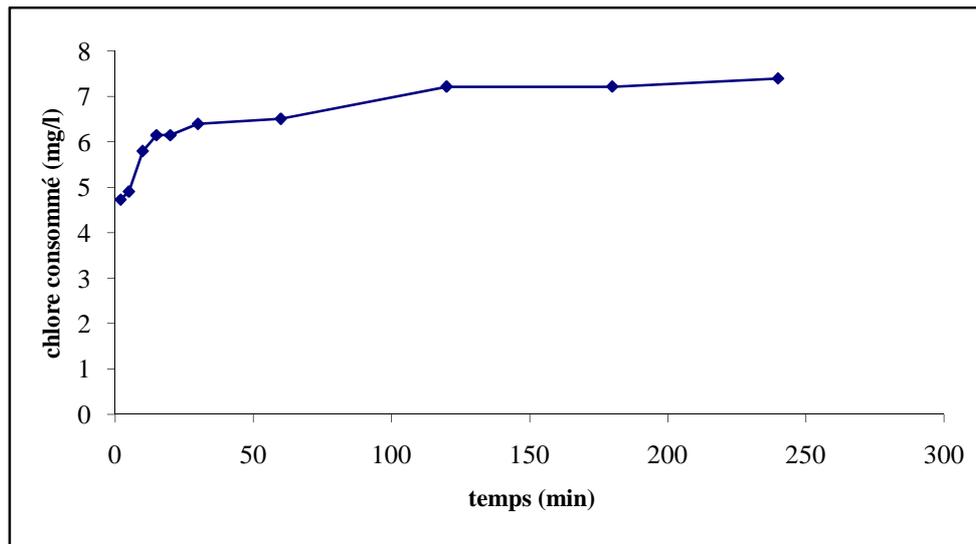


Figure 60: Cinétique de consommation de chlore pour l'eau de barrage Zit el Emba.

La consommation en chlore évolue en fonction du temps selon deux étapes distinctes, une étape rapide et une étape lente. Nous présentons également l'évolution de l'absorbance en U.V en fonction du temps (figure 61).

A travers ces résultats, il y'a lieu de constater que la consommation en chlore est quasi-instantanée, puisqu'un pourcentage non négligeable de chlore est consommé après seulement 2 minutes. Par ailleurs, la majorité du chlore est consommée au cours de la phase rapide de la réaction.

La cinétique de consommation de chlore se présente en deux étapes, la première étape est rapide et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 2 à 120 minutes, la consommation en chlore à la fin de cette phase rapide est 7,22 mg/l. La deuxième étape est lente et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 120 minutes à 24 heures. La consommation en chlore est très élevée lorsque les substances humiques sont chlorées en présence des éléments minéraux tels que l'ammoniac, les bromures, mais aussi fer et manganèse. Cette consommation s'explique d'une part par la structure des substances humiques qui induit une réactivité importante vis-à-vis du chlore du fait de la présence de nombreux noyaux phénoliques ou certains sites également réactifs en présence des sels métalliques (GUERGAZI et ACHOUR, 2004).

La diminution de l'absorbance U.V indique une dégradation des cycles aromatiques de la matière organique (figure 61). Cependant, cette dégradation n'est pas très importante (abattement 17,44 %) après 4 heures. Ce qui pourrait indiquer que la chloration, aux taux

pratiqué sur cette eau, pourrait mener surtout à des sous-produits qui seraient encore en partie sous forme aromatique.

Rappelons qu'en eau distillée et même en absence de tout autre composé réducteur, les substances humiques présentent déjà des consommations en chlore suffisamment importantes de l'ordre de 0,6 à 0,8 mg Cl₂/mg SH. (ACHOUR et GUERGAZI, 2002).

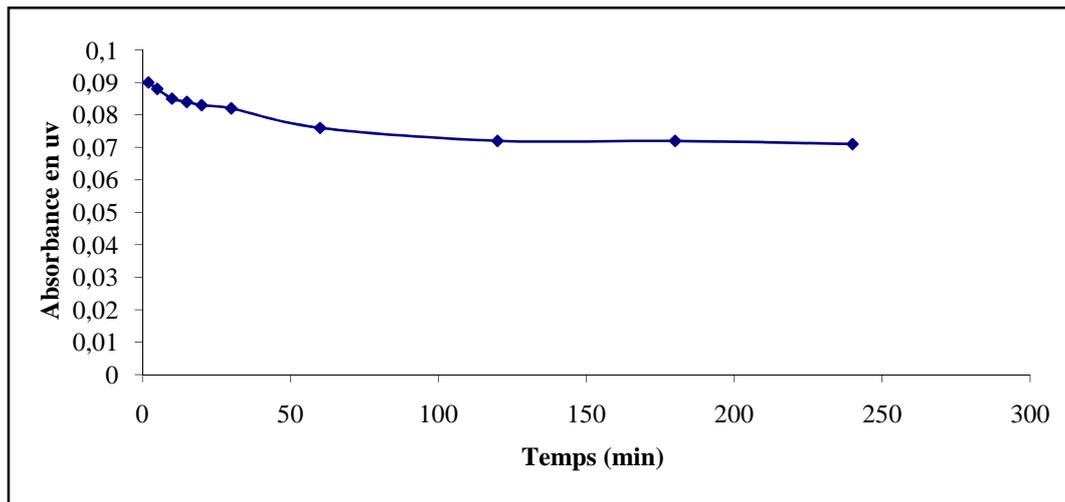


Figure 61: Evolution de l'absorbance en UV en fonction du temps.

III.3. CONCLUSION

La coagulation-floculation a fait apparaître divers mécanismes, souvent complexe et dépendant fortement du pH de l'eau à traiter. Pour un meilleur abattement des polluants notamment organiques, l'optimisation de l'opération de traitement par l'utilisation des adjuvants est indispensable.

Les résultats expérimentaux que nous avons présentés dans ce chapitre, nous permettent d'apprécier l'évolution et la possibilité d'élimination de la matière organique naturelle par coagulation floculation par le sulfate d'aluminium seul, et par l'utilisation des autres matériaux adsorbants comme adjuvants en vue de l'optimisation.

La coagulation floculation entraîne un abattement important de la matière organique qui s'échelonne entre 32 et 65.84 %, par contre l'utilisation des adsorbants combiné au sulfate

d'aluminium, augmente le taux de fixation de la matière organique avec un pourcentage appréciable ($R > 90\%$ par l'utilisation du charbon actif en poudre).

La destruction de la MON des eaux de surface fluctue de manière importante suivant la nature de l'adsorbant utilisé. On peut conclure à partir des résultats présentés que le charbon actif en poudre est le meilleur adsorbant par rapport de la bentonite activée et de l'alumine activée.

L'abattement de la matière organique dépend fortement du pH. Dans notre cas la MON semble mieux éliminée dans une gamme de pH située entre 6 et 7.

Le potentiel de consommation en chlore des eaux étudiées est considérable $12.54 \text{ mgCl}_2/\text{l}$, avec un taux d'abattement UV, représentatif de la dégradation de la matière organique de l'ordre de $32,55 \%$. Cette consommation est corrélable aux caractéristiques physico-chimiques des eaux et surtout aux teneurs et à la nature des constituants organiques et minéraux des eaux.

CONCLUSION GENERALE

Les eaux de surface peuvent contenir des quantités non négligeables en matières organiques naturelles telles que les substances humiques mais aussi des composés organiques issus de divers rejets polluants ou de pratiques agricoles intensives. Leur présence dans ces eaux implique de nombreux problèmes notamment la formation, après chloration de composés dits organochlorés et qui ont une action néfaste sur la santé humaine. Il est donc nécessaire de suivre leur évolution et leur élimination au cours des opérations de traitement des eaux destinées à la consommation.

L'objectif de cette étude est donc d'observer l'élimination de composés organiques naturels en appliquant et en optimisant des procédés de traitement intervenant dans une filière conventionnelle de potabilisation d'une eau de surface.

Ce travail nous a permis de faire une application des procédés classiques de potabilisation (coagulation-floculation, combinaison avec des adsorbants et chloration) sur une eau de surface algérienne, l'eau de barrage de Zit El Emba qui alimente la station de traitement d'Azzaba. Ces procédés ont été préalablement testés sur des solutions de substances humiques en eau distillée pour lesquelles on a fait varier différents paramètres réactionnels.

La première partie de la thèse a consisté en un état de connaissances sur les différentes catégories de substances organiques existantes dans les eaux de surface et notamment les substances humiques qui représentent la fraction la plus importante. Les aspects théoriques et pratiques du traitement des eaux ont été aussi décrits. Les travaux les plus connus relatifs à l'élimination de la matière organique par les procédés de l'oxydation, coagulation-floculation et adsorption ont été également exposés.

La deuxième partie de notre travail a concerné l'étude expérimentale qui présente les résultats et la discussion des essais relatifs à l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, floculation/adsorption et l'effet de la chloration aussi bien sur des solutions synthétiques que sur les eaux de barrage de Zit El Emba. Notons que l'étude a débuté par la détermination des paramètres physico-chimiques de la qualité de ces eaux (brutes et traitées en station) en insistant sur la matière organique présente.

Concernant l'optimisation des traitements en laboratoire, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à déterminer les conditions optimales de réactivité des solutions d'humate de sodium en eau distillée. Les résultats obtenus et leur discussion au cours de cette étape font ressortir les points suivants :

- ✓ Le rendement d'abattement des substances humiques est important et augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des substances humiques. Par ailleurs, nous avons pu confirmer que les réactions entre les substances humiques et les doses optima en sulfate d'aluminium sont stœchiométriques (Dose optimale de coagulant=2 concentration initiale des SH) .
- ✓ L'utilisation des matériaux adsorbants, combinés au coagulant à une dose optimale, au pH acide, est bénéfique, et on peut conclure que le charbon actif est l'adsorbant le plus performant car les rendements atteignent des valeurs maximales voisines de 100% à un pH 5,53. La bentonite reste un matériau intéressant d'autant plus que sa production est locale.
- ✓ Les résultats que nous avons obtenus ce qui concerne l'influence du pH sur l'élimination des substances humiques, indiquent que le rendement d'abattement optimal est obtenu dans des conditions de pH acide, c'est cette valeur même, qui conditionne les mécanismes mis en jeu. Donc, l'élimination, des substances humique en solution synthétique est la résultante de deux phénomènes ; le premier prend en compte les réactions entre la matière organique et la surface des précipités amorphes de l'aluminium. Le second correspond aux réactions des espèces d'aluminium solubles avec la matière organique pour conduire à la formation d'un précipité.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'élimination de la matière organique naturelle dans plusieurs échantillons de l'eau de barrage de Zit El Amba qui est destinée à alimenter en eau potable la population ; ceci, par les procédés de traitement cités précédemment. L'étude la qualité des eaux brutes et traitées à différentes étapes de la station a montré une qualité moyenne et une charge organique appréciable, en particulier sous forme humique. Les eaux traitées en station ont révélé que le traitement n'était pas toujours optimisé et aboutissait à des valeurs de la matière organique qui peuvent poser des problèmes au cours de la désinfection finale.

En laboratoire, les essais de Jar-test ont permis d'optimiser le procédé de coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium. En plus des paramètres organiques (SH, Oxyd KMnO_4 , absorbance UV), différents paramètres de qualité ont été aussi suivis (pH, Turbidité, TAC).

L'évolution d'élimination de la matière organique par coagulation floculation au sulfate d'aluminium montre que les doses de coagulant requises sont importantes (65 à 90 mg/l)

de sulfate d'aluminium et les rendements maxima variant de 32 à 65,84 % dans les quatre échantillons. Les résultats obtenus ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer sur le processus de coagulation floculation des composés organiques. Comparé aux résultats des essais en eau distillée, ils ont montré que la composition minérale de l'eau de surface, pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur.

Il est aussi possible de conclure que l'élimination de la matière organique des eaux de surface, par coagulation-floculation peut mener à des schémas réactionnels complexes du fait de la présence dans la structure des composés de type humique de nombreuses fonctions acides OH et COOH. Ces dernières peuvent en effet faire l'objet de nombreuses interactions avec des substances minérales ou organiques aussi bien sous forme dissoute que sous forme colloïdales.

L'utilisation des matériaux adsorbant comme adjuvants lors de l'étape de floculation a permis d'améliorer d'une manière significative le rendement d'élimination de la matière organique. On peut observer que le rendement obtenue par coagulation floculation au sulfate d'aluminium combiné au charbon actif est appréciable et atteint 90% à des doses optimales en charbon actif (200 à 400 mg/l), plus de 80% d'abattement à une dose optimale en bentonite activée (300 mg/l) et 46.6% à une dose optimale d'alumine activée (100 mg/l).

L'utilisation du chlore comme oxydant en préchloration des eaux du barrage étudiées, montre que le potentiel de consommation en chlore est important est atteint 12.54 mgCl₂/l, avec un taux d'abattement de l'UV représentatif d'une dégradation partielle de la matière organique aromatique (32,55%). La cinétique de consommation de chlore se présente en deux étapes, la première étape est rapide et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 2 à 120 minutes, la deuxième est lente et se prolonge jusqu'à un temps de contact de 120 minutes à 24 heures. La consommation en chlore à la fin de la phase rapide est 7,22 mg/l.

La préchloration entraîne une dégradation de la matière organique que ce soit en eau distillée ou en eau naturelle. Ceci s'explique par une modification de la structure chimique de la matière organique entraînant la formation de composés organohalogénés. Donc on peut suggérer qu'il est intéressant, dans le cas d'une eau très chargée en matières organiques, d'éliminer les précurseurs d'organohalogénés au stade de clarification ou d'utiliser un autre oxydant qui ne donne pas naissance à des organohalogénés (ozone ou permanganate de potassium).

Au cours des tous ces résultats, il est possible de conclure que l'élimination de la matière organique des eaux de surface, par coagulation-floculation peut mener à des schémas réactionnels complexes du fait de la présence dans leurs structure de nombreux fonctions acides OH et COOH. Ces dernières peuvent en effet faire l'objet de nombreuses interactions avec des substances minérales ou organiques aussi bien sous forme dissoute que sous forme colloïdales.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ✓ ABDELWAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T. Z., GAID A. (1987), *Fixation sur des argiles bentoniques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles – Cas du Cd(II) et du Zn(II)*, *Revue Int. Sci.*, 3, 2, 33-40.
- ✓ ABDELWAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T. Z., GAID A. (1988), *Physico-chemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, analisis*, 16, 292-299.
- ✓ ACHOUR S. (1992), *La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques*, *Thèse de Magister en Génie de l'Environnement, ENP, Alger*.
- ✓ ACHOUR S. (1997), *Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes*, *Tribune de l'eau (Cebedeau)*, 587, 3, 35-39.
- ✓ ACHOUR S. (2001), *Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles*, *Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Hydrauliques, Université de Tizi-Ouzou*, 231 p.
- ✓ ACHOUR S ; MOUSSAOUI K. (1993), *La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés*. *Environmental technology*, 14, 885-890.
- ✓ ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002), *Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore*, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- ✓ ACHOUR S., GUERGAZI S. (2003), *Effet de sels métalliques sur la chloration des substances humiques en eau distillée*. *larhyss journal*, 02, 105-113
- ✓ ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005), *Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques*. *Larhyss Journal*, 04, 153-168, Biskra, Algérie.
- ✓ ADE SKIKDA. (2007), *Algérienne des eaux de la wilaya de Skikda*.
- ✓ AFOUFOU F et ACHOUR S. (2004), *Incidence du procédé combiné préchloration – Floculation sur l'élimination des substances humiques*. *Larhyss Journal*, 04, 153-168, Biskra, Algérie.
- ✓ AKITT J. W. (1972), *Al Nuclear Magnetic Resonance studies of the hydrolysis and polymerization of the Hexa-Aqua-Aluminium (III) cation*. *Journal of chemical society, Dalton trans*, 604.

- ✓ ALOUINI Z., SEUX R., (1987), *Cinétique et mécanisme de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides aminés lors de la désinfection des eaux*, *Wat. Res.*, 21, 335-343.
- ✓ AMY G. L., CHADIK P. A. Z. K et CHOWDHURY. (1987), *Developing models for predicting trihalomethane formation potential and kinetics*. *Journal of the american water works association*, 79(7) : 89.
- ✓ ASTRUC M. (1986), *Propriétés chélatantes des substances humiques des eaux continentales*, *Séminaire sur les substances humiques*, G.R.U.T.T.E.E., Rennes.
- ✓ ANDREUX F. (1997), *La matière organique des sols. Interactions avec les polluants*. *Comptes rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, 83, 111-122.
- ✓ ANGBO L. (1989), *Etude de l'adsorption des acides humiques sur floccs préformés d'hydroxyde d'aluminium*, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, France.
- ✓ A.N.R.H. (2005), *Agence nationale des ressources hydrauliques, données hydrochimique sur la qualité des eaux des barrages de l'Est Algérien*.
- ✓ AKITT J. W. et FARTHING A. (1981), *Aluminum 27 nuclear magnetic studies of the hydrolysis of aluminum(III) Part 3. Stopped flow kinetics study*. *J. chem. Soc. Dalton Trans.* 12, 1609-1614.
- ✓ AUBOIROUX M. (1998), *Affinité de différents cations métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) pour une montmorillonite calcique*. *Expérimentation et applications*. *Thèse Université d'Orléans*. France.
- ✓ BABCOCK D.B., SINGER P.C. (1979), *Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids*, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 71, 3, 149-152.
- ✓ BABLON G., LEVI Y., SERVAIS P., et BILLEN G. (1991), *Etude du fonctionnement des filtres à charbon actif biologique de l'usine de Coisy le Roi*. *AQTE Montréal*, 3^{ème} atelier eau potable.
- ✓ BACHA M., ACHOUR S., GUERGAZI S. (2006), *Chloration de la cytosine et de la guanine en présence de sels minéraux*. *Larhyss/journal*, 05, pp. 179-185.
- ✓ BACHELIER G. (1983). *Variations périodiques dans le degré de condensation des acides humiques : mise en évidence par spectrofluorimétrie, corrélation avec la stabilité structurale des sols*.
- ✓ CAHIERS ORSTOM. *Série Pédologie*, Vol. 20, Num. 3, p. 247-254.
- ✓ BAES C. F. J. et MESMER R. E. (1976), *The hydrolysis of cation*, *Wiley and Sons*, New-york.

- ✓ *BANSAL R. C., DONNET J.B., STOECKLI F. (1988), Active carbon, Marcel Dekker, New York, Chap III.*
- ✓ *BEAUDRY J.P. (1984), Traitement des eaux. Ed Le Griffon d'Argile, Québec.*
- ✓ *BEREKET G., AROGUZ A. Z., OZEL M. Z. (1997), Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. Journal of Colloid and interface science. Vol 187, Iss 2, pp 338-343.*
- ✓ *BELHADJ MZ. (2006), Etude de la pollution du Barrage de Zit El-Emba, Mémoire de magister, 2007, Université de Batna*
- ✓ *BENOUFELLA F. (1989), Chloration de quelques acides aminés présents dans les eaux à potabiliser. Thèse de Magister en Chimie, U.S.T.H.B. Alger.*
- ✓ *BERNHARDT H., HOYER O., SCHELL H., LUSSE B.(1985), Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on the flocculation. Z. Wass.-Abwass. Forsch., 18, 6-17.*
- ✓ *BERGELIN A., VAN HEES P.A.W., WAHLBERG O., LUNDSTRÖM U.S. (2000), The acid-base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils, Geoderma, 94, 223-235.*
- ✓ *BIBER M. V., GULACAR F. O. and BUFFLE J. (1996), "Seasonal variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis/GC/MS". Environmental Science and Technology 30 (12), 3501-3507.*
- ✓ *BONNET .MC., WELT. B., MONTIEL. A et ORE M. (1991), Elimination du carbone organique biodégradable par les procédés de traitement biologique sur les filières de production d'eau potable. Envir. Tech., 12, 217 – 229.*
- ✓ *BOUANGA F., DE LAAT J. (1986), Mode d'élimination de composés organiques polaires par une alumine activée en milieu aqueux. Comparaison avec le charbon actif, Env. Tech. Letters, 5, 239-254.*
- ✓ *BRUCHET A ; MALLEVIALLE J. (1986), Micropolluants et haloformes : devenir des composés organiques le long des chaines de traitement. Lyonnaise des Eaux. Proceedings of the 16th IWSA World Congress Uniting the world of water. Rome, 3-7. Réf. : 1986-07049*
- ✓ *BRUCHET A., ROUSSEAU C. and MALLEVIALLE J. (1990), "Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics". Journal of American Water Works Association 82 (9), 66-74.*

- ✓ *BRIGATTI M. F., CORRADINI F., FRANCHINI. G. C., MAZZONI S., MEDICI L., POPPI L. (1995), Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solution, Applied Clay Science, 9, 383-395.*
- ✓ *BROSSET C., BIERDEMANN G. et SILLEN L. G. (1954), Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminium Ion Al³⁺. Acta Chem. Scand, 8, 1917.*
- ✓ *BETTERO J. Y., LARTIGES, B. (1992), Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants/floculant, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes, mines et carrières-Industrie minérale- Les Techniques, 10, 37-43.*
- ✓ *BOUCHARD C., P. KOUADIO, D. ELLIS, M. RAHNI, R. LEBRUN.(2000), « Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable », Vecteur Environnement Vol.33 no.4, pp.28-38.*
- ✓ *BUFFLE J., DELADOEY P. (1982), Analysis and characterization of natural organic matter in freshwaters (II), Schweiz. Z. Hydrol., 44, 2, 363-391.*
- ✓ *CABANISS S.E., ZHOU Q., MAURICE P.A., CHIN Y P., AIKEN, G.R. (2000), A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, Environ Sci. Technol., 34,6, 1103-1109.*
- ✓ *CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M. (1982), Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2. Paris : Masson. 184p et 189 p.*
- ✓ *CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1993), Optimisation of micropollutant removal on to powdered activated carbon during the coagulation-floculation step, J. Water SRT-Aqua, 44, 2, 55-59.*
- ✓ *CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1995), Optimisation of micropollutant removal onto powdered actived carbon during the coagulation-floculation step, J Water SRT –Aqua 44, 2, 55-59.*
- ✓ *CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1998), Aluminium effect upon adsorption of natural fulvic acids onto PAC, Wat. Res., 32, 8, 2325-2334.*
- ✓ *CARDOT.(1999), Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.*
- ✓ *CEMAGREF. (2004), Facteurs expliquant la présence de matière organique dans les eaux superficielles en Bretagne : Analyse des données existantes. Rapport final.*
- ✓ *CHADIK P. A., AMY G. L. (1987), Molecular Weight effects on THM control by coagulation and adsorption, Journ. Env. Eng., 13, 6, 1-14.*

- ✓ CHITOUR C.E. (1992), *Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, Ed. OPU, Alger, 462p.
- ✓ CHRISTMAN R. F., GHASSIMI M. J. (1966), *Chemical nature of organic color in water.*, *J. Am Water Works Ass.*, 58,6, 723-741.
- ✓ CHRISTMAN, R.F., NORWOOD, D.L., SEO, Y. and FRIMMEL F.H. (1989), "Oxidative Degradation of Humic Substances from Freshwater Environment. In *Humic Substances II*. New York: John Wiley & Sons.
- ✓ CIDF-LdesEaux. (2000), *CIDF Centre International De Formation. Principes généraux de traitement des eaux*, Lyonnaise des Eaux, 2000.
- ✓ CROUE 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 Docteur d'Université, Poitiers, France..
- ✓ CROUÉ J.-P., KORSHIN G. V., LEENHEER J. A. and BENJAMIN M. M. (2000), "Isolation, fractionation and characterization of natural organic matter in drinking Water". *The American Water Works Association, Denver*.
- ✓ DEFARGE C., ISSA O. M., TRICHET J. (1999), *Apport du cryo-microscope électronique à balayage à émission de champ à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Application aux croûtes microbiologiques des sols*. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 328, 591-597.
- ✓ DESJARDINS R. LAVOIE J. LAFRANCE P. et PREVOSTE M. (1991). *Comparaison de l'évolution de la qualité de l'eau dans deux réseaux de distribution*. *Science et technique de l'eau*, vol 24 N° 04. pp 321-331.
- ✓ DESJARDINS R. (1997), *Le traitement des eaux*. Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. France.
- ✓ DEGREMONT. (1989), *Memento technique de l'eau*, 9^{ème} Ed., Ed. Lavoisier, Paris, Tome 1, 575-581.
- ✓ DE LAAT J. MERLET N, DORE M. (1982), *Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes*, *Wat. Res.*, 16, 1437-1450.
- ✓ DENG, S. P. et TABATABAI, M. A. (1994), *Cellulase activity of soils*. *Soil Biology and Biochemistry* 26, 1347-1354.

- ✓ *DIGNAC, M. F., URBAIN, V., RYBACKI, D., BRUCHET, A., SNIDARO, D. & SCRIBE, P. (1998), Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure. Water Science and Technology 38, 45-53.*
- ✓ *DORE M. (1989), Chimie des oxydants-Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.*
- ✓ *DOSSIER BERNE F., MERLET N., CAUCHI B. et LEGUBE. (1996), Evolution des acides aminés et de la matière organique dissoute dans une filière de production d'eau potable: Corrélation avec le carbone organique dissous biodégradable et le potentiel de demande en chlore à long terme. Revue des sciences de l'eau 1. 115 – 133.*
- ✓ *EDELIN M. F. (1992), Epuration physico-chimique des eaux, 2^{ème} édition, Ed. CEBEDOC, France.*
- ✓ *EDWARDS G. A., AMIRTHARAJAH A.(1985), Removing color caused by humic acids, J. Am. Water. Wks. Ass., 77, 3, 50-57.*
- ✓ *EDZWALD J.K., HAFT J.D., BOAK J.W. (1977), Polymer coagulation of humic acids, waters, jour. Environ. Engineering, Div-ASCE, 103, 989-1000.*
- ✓ *ENOF (1997), Rapport du laboratoire de Mostaghanem, Entreprise Nationale des produits miniers non-férreux et des substances utiles.*
- ✓ *ELKINS K. et NELSON J. (2002, Coordination chemistry reviews, 228, 205-225 ; « spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminium with humic substances ».*
- ✓ *ENSMINGER L. E., GIESEKING J. E. (1942), Resistance of clay-adsorbed proteins to proteolytic hydrolysis, Soil Science 50, 205-209*
- ✓ *FRANCOU C. (2003), Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents. Thèse 3^{ème} cycle, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 289 p.*
- ✓ *FRIPIAT J.J., CHAUSSON J., JELLI A. (1971), chimie physique des phénomènes de surface. Application aux oxydes et aux silicates. Ed Masson et Cie.*
- ✓ *FURRER G., STUMM W. (1983), The role of surface coordination in the dissolution of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in dilute acids. Chimia 37, 9, 338-341.*
- ✓ *GALAL-GORCHEV, H., (1996), Chlorine in water disinfection, Pure & Applied Chemistry 68, pp.1731-1735.*
- ✓ *GAID K., LEMARCHAND D., MARTIN G., LAVERBER C. (1991), Adsorption de micropolluants sur charbon actif (essais d'interprétation). Rev. Sci. Eau, 1, 1, 38-44.*

- ✓ *GEORGOVA K., PETROV N., MIN KORA V. (1993), A comparison of adsorption characteristic of various activated carbons. J. Chem. Technol, Biotechnol. 56, 1, 77-82.*
- ✓ *GONZALEZ-PRADAS E., VILAFRANCA-SANCHEZ M., SOCIAS-VICIANA M., GALLEGO CAMPO A. (1994), Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite, J.Chem.Tech.Biotechnol., 61, 175-178.*
- ✓ *GRIM R.E. (1968), Clay mineralogy. Ed, Mac Graw Hill, New York. Second Edition.*
- ✓ *GREENLAND D.J. (1971), Interactions between humic and fulvic acids and clays-Soil Sci., 111, 1, 34-41.*
- ✓ *GREGOR JE, NOKES CJ, FENTON E.(1997), Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. Water Res 1997;31:2949–58.*
- ✓ *GRUAU G., BIRGAND F., JARDE E., NOVINCE E. (2004), Pollution des captages d'eau brute de Bretagne par les matières organiques, rapport DRASS et région Bretagne, France.*
- ✓ *GU B., SCHMITT J., CHEN Z., LIANG L., MCCARTHY J.F. (1994), Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. Mechanisms and models-Environ.Sci. Technol., 28, 1, 38-46.*
- ✓ *GU B., MEHLHORN T. L., LIANG L., MC-CARTHY J. F. (1996), Competitive adsorption displacement, and transport of organic matter on iron oxide: Part I. Competitive adsorption. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1943-1950.*
- ✓ *GUERGUAZI S. (1998), chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface. Thèse de magister. Université de Biskra.*
- ✓ *GUERGAZI S., ACHOUR S. (2004), Incidence de la chloration sur la réactivité de substances humiques en présence de sels métalliques. larhyss/ journal, 3, 143-156.*
- ✓ *GUESBAYA N. (1998), Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Thèse de Magister, Université de Biskra.*
- ✓ *HARRAT N (2007), Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore, mémoire de Magister, université d'Annaba, Algérie.*
- ✓ *HEDGES J. I., KEIL R. G. (1995), Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. Marine Chemistry 49(2-3), 81-115.*

- ✓ *HATIRA A., GALLALI T., ROUILLER J., GUILLET B. (1990), Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques, Science du Sol, 28 (2), 123-135.*
- ✓ *HAYDEN P. L. et RUBIN A. J. (1974), Systematic investigation of the hydrolysis and precipitation of aluminium (III). Aqueous Environmental Chemistry of Metals.*
- ✓ *HECINI L. (2008), Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.*
- ✓ *HECINI L., ACHOUR S. (2008), Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.*
- ✓ *HOYER O., BERNHARDT H., et BERNHARDT H L. (1987), The effect of ozonation on the impairment of flocculation by algogenic organic matter. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 20, 123-131.*
- ✓ *HERNANDEZ DE LEON. (2006), Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable, thèse de doctorat en Sciences Appliquées, Toulouse*
- ✓ *JADAS-HECART A., EL MORER A., STITOU M., BOUILLOT P., LEGUBE B. (1992), Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, Wat. Res., 26(8), 1073-1084.*
- ✓ *JANSEN R. (2005), Ozonation of Humic Substances in a membrane contactor. PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands.*
- ✓ *JECKEL M. (1986), Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.*
- ✓ *JULIEN F., GUEROUX B., MAZET M. (1994), Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, Wat. Res., 28, 12, 2567-2574.*
- ✓ *KEMMER F. N. (1984), Manuel de l'eau, Edition technique et documentation, Lavoisier, Paris.*
- ✓ *KETTAB.,(1992) Traitement des eaux "les eaux potables", O.P.U, Alger.*
- ✓ *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, 472-497.*

- ✓ *KOUSSA M. (2003), Effet de l'activation de bentonite sur l'adsorption de substances humiques en milieux de minéralisation variable. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.*
- ✓ *KOGEL- KNABNER, (2002), The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. Soil Biol. Biochem., 34, 139-162.*
- ✓ *KOSTYAL E., SASKI E., SALKINOJA-SALONEN M. (1994), Organic contaminant survey of drinking waters, mineral waters and natural waters in Eastern and central European countries, J. Water SRT-Aqua, vol 43,6, 296-302.*
- ✓ *KRUIITHOF, J.C., SCHIPPERS, J.C., VAN DIJIK, J.C.(1994), Drinking- water production from surface water in the 1990, J. Water SRT-Aqua, 43, 2, 47-57.*
- ✓ *KRUIITHOF J.C. (1994), Drinking waters production from surface water in the 1990s., J. water SRT-Aqua, 43, 2, 47-57.*
- ✓ *KUMMERT R., STUMM W. (1980), The surface complexation of organic acids on hydrous $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. J. Colloid Interface Sci. 75, 373-385.*
- ✓ *LANGLAIS B., RECKHOW D. A. and BRINK D. R. (1991), Ozone in Water Treatment-Applications and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 569 p.*
- ✓ *LAZERGUI A., BOUGHEDAOU M. (1987), Etude de la substitution de l'AsP6 par la silice activée et la bentonite dans le traitement des eaux du barrage Ghrib, Mémoire d'ingénieur en Génie de l'environnement, E.N.P, Alger*
- ✓ *LE CLOIREC C, LE CLOIREC P., MORVAN J., MARTIN G. (1983), Forme de l'azote organique dans les eaux de surface brutes et en cours de potabilisation. Rev. Sci. Eau., 2, 25-39.*
- ✓ *LE CLOIREC P. (1985), Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en sciences physiques, Rennes.*
- ✓ *LEFEBVRE E. (1990), Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la pré oxydation. Thèse Doctorat d'Université, Poitiers.*
- ✓ *LE CHEVALLIER M. W. (1990), Coliform regrowth in drinking water: A review J. AM. Water Works Assoc., 82 (11), 74-86.*
- ✓ *LE CURIEUX F., MARZIN D., BRICE A., ERB F. (1996), Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés,*

d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, Rv. Sci. Eau, 9, 1, 75-95.

- ✓ *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., 24, 5, 591-606.*
- ✓ *LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1991), Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique, Revue des sciences de l'eau,*
- ✓ *LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1993), Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.*
- ✓ *LEFEBVRE, E., CROUE, J.P. (1995), Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479.*
- ✓ *LEGUBE B. (1983), Contribution à l'étude de l'ozonation de composés aromatiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat ES-Sciences physiques, Université de poitiers.*
- ✓ *LE MARCHAND D. (1981), Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Doctorat Ingénieur, Rennes.*
- ✓ *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., 17, 195-204.*
- ✓ *LINDSAY W.L. (1979), Chemical equilibria in soils. Ed. John Wiley and Sons, New York.*
- ✓ *LOGAN, E.M., PULFORD, I.D., COOK, G.T., MACKENZIE, A.B. (1997), Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. European Journal of Soil Science 48, 685-696.*
- ✓ *LYNCH, J. M. (1992), Substrate availability in the production of composts., In Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects The Ohio State University Press eds, pp. 24-35, Columbus.*
- ✓ *MALLEVIALE 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.*
- ✓ *MALCOLM R.L., (1985), The geochemistry of stream fluvic and humic substances. Rapport interne de U.S. Geological Survey.*
- ✓ *HAMA T. and HANDA N. (1983), The seasonal variation of organic constituents in an eutrophic lake; Part II: dissolved organic matter. Arch. Hydrobiol. 98, 443-462.*

- ✓ *MATIJEVIC et al., (1961), Detection of metal ion hydrolysis by coagulation III aluminium. Journal of physical chemistry. 65, 825.*
- ✓ *MARTIN G. (1979), Le problème de l'azote dans les eaux, Ed. Tech. Et Doc., Lavoisier, Paris, Chap. 18, 231-246.*
- ✓ *MARCHAL R., BARRET J. (1995), Relations entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, J. Int. des sciences de la vigne, 29,1, 27-42.*
- ✓ *MARCOS L. (2001), Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281p.*
- ✓ *MAYER L. M. (1994), Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1271-1284.*
- ✓ *MEIER J. R. (1988), Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, Mutat. Res., 196, 211-245.*
- ✓ *MERLET N. (1986), Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Poitiers, France.*
- ✓ *MERLET N., DE LAAT J., DORE M. (1982), Oxydation des bromures au cours de la chloration des eaux de surface – Incidence sur la production de composés organohalogénés, Rev. Sci. Eau, 1, 215-231.*
- ✓ *MORRIS R.D., AUDET A.M., ANGELILLO I.F. (1992), Chlorination, chlorination by-products, and cancer: A meta-analysis, Am. J. public health, 82, 7, 955-963.*
- ✓ *MONTAGNON J.P. (1981), Séminaire GRUTTE, Paris.*
- ✓ *MOUCHET P, (1991), les modalités de traitement des eaux brutes : quelle qualité d'eau ? quels procédés ?, S.T.P, PHARMA PRATIQUE 1 ? page 136-148.*
- ✓ *MURPHY K. L., ZALOUM R. (1975), Effect on chlorination practice on soluble organics, Wat. Res., 9, 389-396.*
- ✓ *NALCO. (1993), Manuel de l'eau. Edt, Tec et Doc. ISBN 9782852062207.*
- ✓ *NEWCOMBE G. (1999), Charge Vs. Porosity – Some influence on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, Water Science and Technology, 40, 9, 191-198.*

- ✓ OWEN D.M., AMY G.L. & CHOWDHURY Z.K. (1993), *Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability*. Report AWWA research foundation, Denver.
- ✓ PACKHAM R.F., RATNAYAYKA, D. D. (1992), *Water clarification with aluminium coagulants*, *Water supply*, 10, 4, 35-47.
- ✓ PARFITT R.L., FRASER A.R., FARMER V.C. (1977), *Adsorption of hydrous oxides .III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite*, *journal Soil science*, 28, 289-296.
- ✓ PETITJEAN P., HENIN O., GRUAU G. (2004), *Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en œuvre et précautions opératoires*, *Cahiers techniques de Géosciences Rennes*, n° 3.
- ✓ PEURAVUORI J., INGMAN P., PIHLAJA K. and KOIVIKKO R. (2001). *"Comparisons of sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins from solid-state ¹³C NMR spectroscopy's point of view"*. *Talanta* 55 (4), 733-742.
- ✓ POMPE, S., BUBNER, M., DENECKE, M.A., REICH, T., BRACHMANN, A., GEIPEL, G., NICOLAI, R., HEISE, K.H. and NITSCHKE, H. (1992). *"A comparison of Natural Humic Acids with Synthetic Humic Acid Model Substances: Characterization and Interaction with Uranium (VI)"*. *Radiochim. Acta*, 74: 135-140.
- ✓ PONS C. H., ROUDDEAUX F., TCHOUBAR D. (1981), *Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température*. *Clay Minerals*, 16, 23-42.
- ✓ POTELON J. E., ZYSMAN K. (1998), *Guide des analyses de l'eau potable*, Ed. « La lettre du cadre territoriale ». S.E.R.T. Dossier d'expert, France.
- ✓ PREVOST M., DESJARDINS R., LAFRANCE P. (1991), *Bilan sur le traitement biologique des eaux potables*, *sciences techniques de l'eau*, Vol.24, N°. 4, 311-318.
- ✓ PREVOST M., DESJARDINS R., COALLIER J., DANIEL D et MAILLY J. (1992a), *Comparaison of biodegradable organic carbon (BOC) techniques for process control*. *J water SRT-Aqua*, 41(3), 141-150
- ✓ PRÉVOST, M., BOULOS, L., BARBEAU, B., DESJARDINS, R., COALLIER, J., LAFRANCE, P. (1996), *Impact of Temperature and Growth Conditions on Disinfection Efficiencies in Natural Waters*. AWWA.
- ✓ 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, 73, 8, 411-419.*
- ✓ *RATHBUN R. E. (1996), Regression equations for disinfection by products for the Mississippi, Ohio and Missouri rivers, the science of the total environment, 191 : 235-244.*
- ✓ *RAKOTONAVIRO E., TONDRE C., BOTTERO J.Y., MALLEVIALLE J. (1989), Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, Wat. Res., 23, 9,1137-1145.*
- ✓ *RAV-ACHA CH., REBHUN M. (1992), Binding of organic solutes to dissolved humic substances and its effects on adsorption and transport in the aquatic environment, Wat. Res., 26, 12, 1645-1654.*
- ✓ *REHI R., GAID A. (1987), Optimisation du traitement physico-chimique d'une eau de surface. Cas de l'oued Kessir alimentant la ville de Jijel, T.S.M L'eau, 4, 169-171.*
- ✓ *RENOLDS D. M et AHMAD S. R. (1995). Wat. Res., 2214-2216; "The effect of metal ions on the fluorescence of sewage wastewater"*
- ✓ *REZEG A., ACHOUR S. (2004), Incidence des groupements fonctionnels acides dans les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation-floculation, Séminaire International "L'Eau et le risque dans le contexte Saharien", 19 au 23 Novembre, Université de Laghouat.*
- ✓ *REZEG A., ACHOUR S. (2005), Incidence de la minéralisation des eaux dans l'élimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation, Proceeding du deuxième congrès sur les ressources en eau dans le bassin méditerranéen, Watmed 2, Marrakech, le 14-17 Novembre.*
- ✓ *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 science en hydraulique, Université de Biskra, Algérie.*
- ✓ *ROBERT L. (1989), Opérations unitaires, techniques de l'ingénieur, traité génie et procédés chimiques, Ed Techniques de l'ingénieur J3.*
- ✓ *RODIER J. (1996), L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 8^{ème} Edition, Paris.*
- ✓ *ROOK J.J. (1974), Formation of haloforme during chlorination of natural waters, J. Water. Treat-Exam, 23, 234-243.*

- ✓ ROOK, J. J. (1980), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Eds. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers.
- ✓ ROSS, S. M. (1994), *Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. Dans: Toxic metals in soil-plant systems. Editeur (Ross, S.M.). John Wiley and Sons, 63-153.*
- ✓ RUBINI P. LAKATOS A. CHAMPMARTIN D. et KISS T. (2002), *Coordination chemistry reviews*, 228, 137-152; "Speciation and structural aspects of interactions of Al(III) with small biomolecules".
- ✓ RUTHVEN D.M. (1984), *Principles of adsorption and adsorption process*, Ed.j. Wiley., New York.
- ✓ SCHNITZER M., KHAN S. U. (1972), *Humic substances in the environment*, Marcel DEKKER Inc., New York.
- ✓ SCHULTEN, H. R. & LEINWEBER, P. (2000), *New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. Biology and Fertility of Soils* 30, 399-422.
- ✓ SENESI N., RIZZI F.R., DELLINO P. & AQUAFREDDA P. (1997), *Fractal humic acids in aqueous suspensions at various concentrations, ionic strengths, and pH values. Colloid Surface A*, 127,57-68.
- ✓ SEMMENS M.J., STAPLES A.B., HOHENSTEIN G., NORGAARD G.E. (1986), *Influence of coagulation on removal of organics by granular activated carbon, Journal Awwa*, 78, 8, 80-
- ✓ SEMMENS, M.J., AYERS, K. (1985), *Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, Water, Journal AWWA*, 77, 5, 79-84.
- ✓ SERVAIS P., ANZIL A., et VENTRESQUE C. (1989), *A simple method for the determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 2732-2734.
- ✓ SERVAIS P., LAURENT P., BILLEN G. et LEVI Y. (1992b), *Etude de la colonisation bactérienne des réseaux de distribution. Science de l'eau.*, 6, 321-326.
- ✓ SERVAIS P., BARILLIER A. & GARNIER J. (1995), *Determination of the biodegradable fraction of the dissolved and particulate organic carbon waters. Ann. Limnol.*, 31, 75-80.
- ✓ SHUKAIRY H. M., SUMMERS R. S. (1992), *The impact of preozonation and biodegradation on disinfection by product formation. Water research*, 26(9). 1217-1227;

- ✓ SMITH. J., GALAN A. (1995), *Sorption of non ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water*, *Environ. Technol.*, 29, 3, 685-692.
- ✓ SPECHT C.H., KUMKE M.U., FRIMMEL F.H., (2000), *Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography*, *Wat. Res.*, 34 (6), 4063-4069.
- ✓ SPOSITO, G. (1989), *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- ✓ STEELINK C. (1983), *Humic substances in soil, sediment and water*, John Wiley, New York, 457-475.
- ✓ STEVENSON F.J. (1994), *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. 2nd Ed, John Wiley & Sons (Eds), New York.
- ✓ STEVENSON F.J. (1977), *Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method*, *Soil Sci.*, 123 (1), 10-17.
- ✓ STEVENSON F.J., FITCH A., BRAR M.S. (1993), *Stability constants of Cu(II) – humate complexes : comparison of select models*, *Soil Sci.*, 155 (2), 77-91.
- ✓ STUMM W., MORGAN J.J. (1962), *Chemical aspects of coagulation*, *J. Am. Water Wks Ass.*, 54,8, 971-994.
- ✓ SUGAI S. F., HENRICHS S. M. (1992), *Rates of amino acid uptake and mineralization in Resurrection Bay (Alaska) sediments*. *Marine Ecology, Progress Series* 88, 129-141.
- ✓ TARDAT-HENRY M, BEAUDRY J. (1984), *Chimie des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec.
- ✓ TESSIER D. (1984), *Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation*. Thèse Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.
- ✓ THIBAUD H. (1987), *Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : Application aux eaux à potabiliser*. Thèse de Doctorat d'Université de Poitiers, N° 90, Poitiers.
- ✓ THURMAN E.M. (1985), *Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters*, Ed. NIJHOFF, Dr. W. Junk Publishers, DORDRECHT.
- ✓ THURMAN E.M., MALCOLM R.L. (1983), *Structural study of humic substances: New approaches and methods*, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by

CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.

- ✓ TIPPING E. (1981), *The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides – Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 191-199.
- ✓ TIPPING E., COOKE D. (1982), *the effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters-Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 75-80.
- ✓ TREGUER R., COUVERT A, WOLBERT D., SUTY H., RANDON G. (2005), *Etude de la coagulation floculation pour l'élimination des matières organiques dissoutes, Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 92, Paris, France.
- ✓ VALIRON F. (1984), *Gestion des eaux. Alimentation en eaux, assainissement*, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, France.
- ✓ VALENTIN,(2000), *Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable. Thèse de doctorat, UTC/Lyonnaise des Eaux/CNRS*, 2000.
- ✓ VAN BREEMEN AN., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN. (1979), *The fate of fulvic acids during water treatment*, *Wat. Res.*, 13, 8, 771-780.
- ✓ VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K. (1990), *Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. II. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride*, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.
- ✓ VAN VEEN J. A. V., KUIKMAN P. J. (1990), *Soil structural aspects of decomposition of organic matter by micro-organisms. Biogeochemistry* 11 (3), 213-233.
- ✓ VOLK C., VOLK C A., et KAPLAN L. A. (1996). *The chemical composition of biodegradable organic mater in sreawater*, *Limnology and oceanography*, 42, 1, p 39.
- ✓ VOLK C.J., RENNER C. & JORET J.C. (1992), *The measurement of BDOC: an index of bacterial regrowth potential in water. Rev. Sci. Eau*, 5, 189-205.
- ✓ VIGOURET, J. (1985), *Le potentiel zéta et son application dans le traitement de l'eau potable*, *T.S.M*, 3, 91-95.
- ✓ WAKEHAM S. G., FARRINGTON J. W., GAGOSIAN R. B. (1984a), *Variability in lipid flux and composition of particulate organic matter in the Peru upwelling region. Organic Geochemistry* 6, 204-215.

- ✓ WAKEHAM S. G., FARRINGTON J. W., GAGOSIAN R. B. (1984b), *Biogeochemistry of particulate organic matter in the oceans : results from sediment trap experiments. Deep Sea Research* 31, 509-528.
- ✓ WALL N.A. et CHOPPIN G.R. (2003), *Humic acids coagulation: influence of divalent cations. Appl. Geochem.*, 18(10), 1573-1582.
- ✓ YUCEF L. (2006), *Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés physico-chimiques de précipitation et d'adsorption, Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.*
- ✓ ZHOU J.L., ROWLAND S., MANTOURA F.C., BRAVEN J., (1994). *The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions – a mechanistic study, Wat. Res.*, 28 (3), 571-579.