

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par

Smain CHEMATEN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MAGISTER EN CHIMIE INDUSTRIELLE
OPTION : GENIE DES PROCÉDES**LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE
DISSOUTE DES EAUX DE SURFACE :
FRACTIONNEMENT, CARACTERISATION
ET DEGRADATION**

Soutenu le /07/1999 devant la commission d'examen :

Président :	Mr. H.KHALAF	Professeur	(UB)
Examineur :	Mme. F.BENTAHAR	Maitre de Conférencs	(USTHB)
Examineur :	Mr. D.E. HADJ-BOUSSAAD	Maitre de Conférencs	(UB)
Examineur :	Mr. T. AOUAK	Maitre de Conférencs	(UB)
Rapporteur :	Mr. A.AOUABED	Chargé de Cours	(UB)

*A la mémoire de mon père qui m'a enseigné
l'art et la manière d'y être,*

*A ma tendre mère, en me prodigeant son amour,
she taught me the definition of "Sense & Sensibility",*

*A mes chères soeurs, mes rêves
familiers les plus beaux se révèlent avec eux.*

*A mon cher frère qui n'a cessé de m'éclaircir
l'obscur pour réussir en toute sérénité.*

*To the heart that will allow me entry into
a new life of peace and contentment.*

AVANT PROPOS

La première partie des travaux présentés dans ce mémoire a été effectuée dans le laboratoire de traitement des eaux de l'institut de chimie industrielle de l'université de Blida (Algérie), et la seconde partie concernant le traitement photocatalytique de la matière organique naturelle a été réalisée dans le laboratoire de chimie organique de l'institut de recherche de technologie agroalimentaire (ATO-DLO) de Wageningen (Pays bas).

Monsieur A. AOUABED, chargé de cours à l'université de Blida, a assuré la direction scientifique de ce travail. Il n'a cessé tout au long de ce travail de me faire bénéficier de sa grande culture scientifique. Ses qualités humaines, ses conseils prestigieux, ses encouragements sans relâche, sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordé, m'ont permis de m'initier à la recherche dans les meilleures conditions. Je souhaiterais lui témoigner ici ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur H. KHALAF, professeur à l'institut de chimie industrielle de Blida, qui a accepté d'examiner ce travail et m'a fait l'honneur d'être le président du jury.

Mes remerciements vont également à Madame F. BENTAHAR, maître de conférence à l'institut de chimie industrielle de l'université Sciences & Technologies Houari Boumediene (USTHB), qui a bien voulu accorder son attention à ce mémoire et a accepté de le juger. Qu'elle trouve ici l'assurance de mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur T. AOUAK, maître de conférence à l'institut de chimie industrielle de Blida, d'avoir participé à l'évaluation de cette thèse comme membre de jury.

Monsieur D. E. HADJ-BOUSSAAD, maître de conférence à l'institut de chimie industrielle de Blida, a accepté de juger et porter un regard critique sur ce mémoire. Je l'en remercie sincèrement.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs D. C. Esveld et P.V. Bartels, chercheurs à ATO-DLO pour m'avoir permis de mener à bien la seconde partie de mon travail en m'accueillant dans leur laboratoire.

Je tiens à exprimer vivement ma sincère gratitude à mes collègues et mes amies Karim, Zahira, Zahia et Naïma pour leurs aides précieuses et leurs contributions dans ce mémoire.

Je tiens à exprimer également toute ma sympathie à tous mes camarades ingénieurs chercheurs de l'institut de chimie industrielle de Blida ainsi qu'à tous les techniciens.

Je voudrais adresser chaleureusement mon amitié à tous mes copains d'enfance et mes amis (es) pour leurs encouragements tout au long de ce mémoire.

Merci à mes copains d'ATO-DLO et mes amis (es) d'internet pour leur soutien moral tout au long de ce travail.

ملخص

هذا البحث يدخل في إطار اساسي و تطبيقي يهدف إلى التعرف أكثر على نوعية المادة العضوية المذابة داخل المياه السطحية لسد قدارة (الجزائر العاصمة) لإقتصاد شروط المعالجة داخل محطات معالجة المياه الصالحة للشرب .

القسم الأول سيتناول تحليلا لكل المعارف المتوحيحة لدينا حول أصول، خصائص، إستخراج ، تأثير الكلور و توزيع المادة العضوية الطبيعية المذابة في المياه السطحية .

في القسم الثاني من بحثنا ، سنعمل على إستخراج المادة العضوية المذابة في مياه سد قدارة و من ثم تجزئتها إلى عدة أجزاء بإستعمال طريقة مالكولم (1985).

القسم الثالث سيكون مخصصا إلى دراسة صفات الأجزاء المستخرجة . إن إستعمال عدة تقنيات فعالة لتعريف المادة (تحليل بأشعة تحت الحمراء ، الإشعاع الفليوري ، التركيب الجزئي ،) قد مكنا من فهم و التعرف عن قرب على كيفية تركيب و طبيعة هذه المادة الطبيعية المستخرجة في الأخير، سنتطرق في القسم الرابع إلى محاولة معالجة المياه الطبيعية بإستعمال الأشعة فوق البنفسجية و إضافة محفز إلى العملية (PHOTOCATALYSIS) الهدف من هذه الأخيرة هو تقديم تقنية جديدة لمعالجة المياه السطحية خاطئة أن بلدنا بعد من البلدان المشمسة (أغلب أيام السنة جو مشمس) و بذلك يمتلك مادة أولية غير فانية و محافظة على الطبيعة لتطبيق أشعة الشمس للمعالجة الإشعاعية.

SUMMARY

The objective of our work is the characterisation and to get a better knowledge of the natural organic matter dissolved in Keddara's dam (Algeria).

In the first part, a literature analysis relates the present knowledge on the origin, extraction, characterisation, reactivity and distribution of different classes of natural organic matter dissolved in surface water.

The second part studies the adsorption in small scale (batch and continuous) and the extraction of the organic matter dissolved in Keddara's dam by using macroporous adsorbent resins (type XAD-8 and XAD-4).

The third part is relative to the survey of the structural features of the main fractions extracted (humic, fulvic and hydrophilic acids) . The utilization of identification techniques (GC/MS pyrolysis, elementary analysis, fluorescence, TOXFP, infra-red,...) have permitted to know the structure and the reactivity of this natural organic matter.

The last part studies the elimination of humic substances by heterogeneous photocatalysis degradation. Of the fact that our country is one of the most sunny regions in the world, it possesses an inexhaustible and ecological raw material for the SUNCATALYTIC treatment of the Algerian surface waters.

Key words:

Natural organic matter

adsorption

extraction

Characterisation

photocatalysis

RESUME

Nos travaux s'intègrent dans une double démarche fondamentale et appliquée qui vise à une meilleure connaissance de la matière organique des eaux superficielles du barrage de Keddara pour une optimisation des conditions de traitement au niveau de l'usine (coagulation, filtration et désinfection).

Dans une première partie, une analyse bibliographique relate l'état actuel des connaissances sur l'origine, l'extraction, la caractérisation, la réactivité et la distribution des grandes classes de la matière organique naturelle dissoute des eaux de surface.

La deuxième partie s'intéresse à l'adsorption à petite échelle (discontinue et continue) et à l'extraction et au fractionnement de la matière organique dissoute dans les eaux de barrage de Keddara. On s'est appuyé sur l'utilisation en série des résines macroporeuses adsorbantes de type XAD-8 et XAD-4.

La troisième partie est relative à l'étude des caractéristiques structurales des principales fractions extraites (acides humique, fulvique et hydrophile). L'utilisation de techniques d'identification performantes (pyrolyse CG/SM, analyse élémentaire, fluorescence, infra-rouge, ...) ont permis l'identification de la structure et de la réactivité de la matière organique naturelle extraite.

La quatrième partie de ce travail est consacrée à la l'élimination de la matière organique naturelle extraite par dégradation photocatalytique hétérogène. Le but est de proposer une nouvelle technique de dégradation de la matière organique naturelle. Du fait que notre pays est l'une des régions les plus ensoleillées du monde, il possède une matière première inépuisable et écologique pour le traitement "SUNcatalytique" des eaux de surface algériennes.

Mots clés :

matière organique naturelle
caractérisation

adsorption
photocatalyse

extraction

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
“LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE : ORIGINE, EXTRACTION ET CARACTERISATION”	
I.1. GENERALITES	6
I.2. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES	9
I.2.1. Origine	9
I.2.2. Méthodes d'extraction	10
I.2.3. Caractéristiques chimiques et structure des substances humiques	12
I.2.3.1. Analyse élémentaire	12
I.2.3.2. Masse moléculaire	14
I.2.3.3. Absorbance UV/Visible	16
I.2.3.4. Groupements fonctionnels	17
I.2.3.5. Fluorescence	19
I.2.3.6. Infra-Rouge	21
I.2.3.7. Teneur en acides aminés totaux	22
I.2.3.8. Résonance magnétique nucléaire	22
I.2.3.9. Couplage pyrolyse et chromatographie gazeuse la spectrométrie de masse (CG/SM)	24
I.2.4. Structure des substances humiques	26

I.3. DISTRIBUTION DES GRANDES CLASSES DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOLUE DANS LES EAUX DE SURFACE	28
I.3.1. Caractéristiques et efficacité d'adsorption des résines XAD	28
I.3.2. Substances humiques ou substances hydrophobes	31
I.3.3. Les substances non humiques ou hydrophiles	33
I.4. CHLORATION DES SUBSTANCES HUMIQUES	35
I.4.1. Introduction	35
I.4.2. Demande en chlore et sous produits de chloration	36
I.4.3. Les substances humiques : structure organiques naturelles précurseurs de composés organohalogénés	37
I.4.3.1. Définition du potentiel de formation	37
I.4.3.2. Les substances humiques structures organiques précurseurs de composés organohalogénés	38
I.4.3.3. Réactivité et structure	38
I.5. ADSORPTION DES SUBSTANCES HUMIQUES : ETUDES RÉALISÉES À L'UNIVERSITÉ DE BLIDA	40
I.6. CONCLUSION	42
CHAPITRE II	
"ETUDE DE L'ADSORPTION ET DE L'EXTRACTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE"	
II.1. INTRODUCTION	44
II.2. ADSORPTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	44
II.2.1. Généralités	44
II.2.2. Forces d'adsorption	45
II.2.3. Les équations d'isothermes d'adsorption	45

II.2.3.1. Adsorption d'un soluté unique	46
II.2.3.1.1. Equation de Langmuir	46
II.2.3.1.2. Equation de Freundlich	46
II.2.3.1.3. Utilisation des isothermes d'adsorption	47
II.2.3.1.4. Facteurs modifiant l'équilibre d'adsorption	47
II.2.3.2. Adsorption de plusieurs solutés organiques	49
II.2.3.3. Cinétique d'adsorption	50
II.2.3.4. Dynamique d'adsorption	53
II.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES	56
II.3.1. Phases préliminaires	56
II.3.1.1. Purification des résines XAD-8 et XAD-4	56
II.3.1.2. Préfiltration des eaux brutes	57
II.3.1.3. Qualité de l'eau brute	57
II.3.2. Etude cinétique et dynamique de l'adsorption sur résine XAD-8	59
II.3.2.1. Adsorption en discontinue	59
II.3.2.2. Cinétique d'adsorption	65
II.3.3. Adsorption en continue	67
II.3.4. Application du modèle de Bohart-Adams	70
II.4. EXTRACTION DES PRINCIPALES FRACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE	74
II.4.1. Généralités	74
II.4.2.. Protocole d'extraction	74
II.4.2.1. Dispositif expérimental	74
II.4.2.2. Les différentes phases du protocole	75
II.4.3. Intérêt de l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4	78

II.4.3.1. Cycles d'adsorption sur les deux résines	78
II.4.3.2. Bilan d'extraction	81
II.5. CONCLUSION	82

CHAPITRE III

“CARACTERISATION DES EXTRAITS DE L'EAU DE BARRAGE DE KEDDARA”

III.1. INTRODUCTION	84
III.2. CARACTERISATION DES PRINCIPALES FRACTIONS DE LA MATIERE ORGANIQUE EXTRAITE	84
III.2.1. Analyse élémentaire	84
III.2.2. Absorbance UV-visible et carbone organique total	87
III.2.3. Fluorescence	88
III.2.4. Spectres infra-rouge	89
III.2.5. Couplage pyrolyse chromatographie gaz/spéctrométrie de masse	92
III.2.5. Teneur en composés organohalogénés (TOX)	95
III.3. CONCLUSION	98

CHAPITRE IV

“TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE DES SUBSTANCES HUMIQUES DANS LES EAUX POTABLES”

IV.1. INTRODUCTION	100
--------------------	-----

IV.2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE	102
IV.2.1. Historique de la photocatalyse	102
IV.2.2. Définition de la photocatalyse	103
IV.2.3. Nature des ondes ultraviolets	104
IV.2.4. Théorie fondamentale des semi-conducteurs	106
IV.2.5. Technologie des réacteurs à Ultra-Violets	108
IV.2.6. Traitement photochimique des polluants organiques	110
IV.2.7. Dégradation photocatalytique des acides humiques	111
IV.2.8. Avantages et inconvénients de la photodégradation catalytique	113
IV.3. PARTIE EXPERIMENTALE	114
IV.3.1. Réacteur photochimique	114
IV.3.2. Cinétique de la photodégradation de l'acide humique	116
IV.3.3. Mécanisme réactionnel de la photodégradation de l'acide humique	118
IV.3.4. Optimisation de la technique de photodégradation catalytique	120
IV.3.4.1. Effet de la concentration du catalyseur	120
IV.3.4.2. Effet de la concentration de l'acide humique	122
IV.3.4.3. Effet du pH de la solution	123
IV.3.4.4. Protocole optimale de photodégradation de l'acide humique	124
IV.3.5. Application de la photodégradation aux MON extraites de Keddara	125
IV.3.6. Comparaison des résultats de la photodégradation	127
IV.4. CONCLUSION	128
CONCLUSION GENERALE	129

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

ABREVIATION

- MO : matière organique
MON : matière organique naturelle
COD : carbone organique dissous
COT : carbone organique total
AH : acide humique
AF : acide fulvique
AHy : acide hydrophile
PFTOX : potentiel de formation de composés organohalogénés totaux
PFTHM : potentiel de formation de trihalométhanes
TH : titre hydrométrique (dureté totale)
CG/SM : couplage chromatographie gazeuse au spectre de masse
RMN ^{13}C du solide : résonance magnétique nucléaire ^{13}C du solide
D.O : densité optique
 V_f : volume filtré
 V_r : volume de résine
BDST : bed depth service time
 UV_{254} : absorbance ultraviolet à 254nm
 λ_{254} : longueur d'onde d'émission maximale
VB : bande de valence
CB : bande de conduction
 E_g : énergie de coupure

Les matières organiques naturelles sont omniprésentes dans les milieux aquatiques, sédimentaires et terrestres. Elles sont d'origine soit allochtone (terrestre) ou bien autochtone (aquatique). Les matières organiques d'origine allochtone sont apportées par le lessivage des sols et la percolation des eaux dans les sols. Celles d'origine autochtone sont générées au sein du milieu aquatique. Ainsi, des paramètres tels que l'hydrogéologie des rivières, le climat, la nature du sol ou de la végétation influencent directement la nature et la fréquence de la matière organique dans les eaux.

INTRODUCTION

GENERALE

Les matières organiques naturelles sont omniprésentes dans les milieux aquatiques, sédimentaires et terrestres. Elles sont d'origine soit allochtone (terrestre) ou bien autochtone (aquatique). Les matières organiques d'origine allochtone sont apportées par le lessivage des sols et la percolation des eaux dans les sols. Celles d'origine autochtone sont générées au sein du milieu aquatique. Ainsi, des paramètres tels que l'hydrogéologie des rivières, le climat, la nature du sol ou de la végétation influencent directement la nature et la présence de la matière organique dans les eaux.

Les substances humiques constituent la partie la plus importante de la matière organique naturelle. Ces substances sont relativement stables dans l'environnement aquatique. Elles sont composées de polyacides aromatiques et aliphatiques macromoléculaires colorés. De ce fait, elles confèrent à l'eau des rivières une couleur jaune brûnâtre. Elles peuvent aussi se complexer avec les métaux (cadmium, mercure, plomb) et les polluants organiques (pesticides, tensioactifs), ou bien, être des précurseurs de composés halogénés mutagènes formés après une chloration. Ce qui peut générer un danger crucial pour la santé de l'être humain.

La connaissance parfaite de la matière organique naturelle est d'une importance capitale afin de pouvoir optimiser les conditions de traitement dans les sites de production d'eaux potables. L'extraction et la caractérisation permettent de fournir une connaissance globale de la nature de la matière organique à traiter et son degré d'évolution au cours des différentes périodes de l'année.

Les substances humiques sont extraites des sols et des eaux par la combinaison de plusieurs techniques d'extraction. Les plus importantes sont celles permettant uniquement de concentrer la matière organique dissoute.

On peut citer, l'évaporation rotative, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la lyophilisation ou celles permettant un fractionnement et une concentration par l'emploi des résines macroporeuse non ionique et échangeuse d'ions.

La méthode d'extraction de la matière organique des eaux de surface développée en 1981 par Thurman et Malcolm, aujourd'hui reconnue par la communauté scientifique conduit à distinguer deux grandes classes de composés organiques, les substances humiques ou hydrophobes (acides humiques et fulviques), fraction retenue sur résine de type XAD-8 à pH acide et les substances hydrophiles qui constituent la fraction non retenue dans les mêmes conditions expérimentales.

La principale méthode de traitement de cette matière organique avant préchloration est la coagulation conventionnelle suivi d'une filtration utilisant le persulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$). Plusieurs alternatives ont été étudiées, et parfois testées, pour l'élimination des substances humiques (adsorption, échange d'ions et osmose inverse) ou bien pour leurs dégradation (superchloration, oxydation par H_2O_2 ou O_3 , ultraviolet, traitement biologique). Ces dernières années, la dégradation photocatalytique hétérogène a été largement développée et appliquée avec succès à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs telque le dioxyde de titane (TiO_2) réside dans le fait qu'elle peut être un moyen efficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organique d'origine naturelle ou de pollution industrielle. Bien que la photodégradation de nombreuses molécules organiques ait déjà été étudiée, seulement quelques rares articles étudient la photodégradation des matières organiques, montrant ainsi, les perspectives d'avenir que cette technique peut générer.

L'objectif de nos travaux vise une meilleure connaissance de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de barrage de Keddara (Algérie). Ce travail s'est appuyé sur l'utilisation en série des résines macroporeuses adsorbantes de type XAD-8 et XAD-4 pour l'extraction de la MON. L'utilisation de techniques d'identification performantes (CG/SM, fluorescence, infra-rouge, ...) ont permis de caractériser la MON afin de mieux connaître la structure et la réactivité de cette matière organique naturelle.

Ce mémoire comporte quatre parties distinctes :

Dans une première partie, une analyse bibliographique relate l'état actuel des connaissances sur l'origine, l'extraction, la caractérisation, la réactivité et la distribution des grandes classes de la matière organique naturelle dissoute des eaux de surface.

La deuxième partie s'est intéressé à l'adsorption à petite échelle (discontinue et continue) et à l'extraction et au fractionnement de la matière organique dissoute dans les eaux de barrage de Keddara.

La troisième partie est relative à l'étude des caractéristiques structurales des principales fractions extraites (acides humique, fulvique et hydrophile) grâce à l'utilisation de divers outils analytiques (pyrolyse CG/SM, analyse élémentaire, fluorescence, PFTOX, ...).

La dernière partie de notre travail est consacrée à l'élimination des substances humiques et hydrophiles par dégradation photocatalytique hétérogène. Notre but est de proposer une nouvelle technique de dégradation des matières organiques naturelles qui est au stade de recherche fondamentale et qui pourrait être intégrable aux stations de traitements des eaux. Du fait que notre pays est l'une des régions les plus ensoleillées du monde, il possède une matière première inépuisable et écologique qui pourrait être intégré dans le traitement des eaux de surface algériennes.

1.1. GENERALITES

La matière organique présente dans les eaux naturelles, est responsable de la coloration des eaux de surface. Elle est constituée d'un ensemble complexe et hétérogène de structures organiques de masses moléculaires et de groupements chimiques différents. Cette matière organique est quantifiable par des méthodes d'analyses spécifiques comme l'analyse de la teneur en carbone organique. Cette matière organique se divise en deux grandes classes :

CHAPITRE I

- La matière organique dissoute appelée carbone organique dissout (COD) Cette partie représente la fraction de la matière organique pouvant passer à travers un membrane de porosité de 0,15 µm.

LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE :

ORIGINE, EXTRACTION ET

CARACTERISATION

La matière organique présente dans les eaux naturelles est caractérisée par le carbone organique total (COT=COD+COP).

En général, le COD englobe la majorité (environ 90%) du carbone organique total (COT) [1]. Le COD est analysé en deux parties dont l'une est le carbone organique dissout dégradé (CODB) et une deuxième partie réfractaire au processus de biodégradation mais en cours [2]. Les données d'analyse obtenues sur un grand nombre d'échantillons des eaux naturelles de régions diverses (France, Belgique, Espagne) ont montré que le CODB peut représenter jusqu'à 20% de la matière organique dissoute (COD) [3].

La présence de la matière organique dans les eaux naturelles est influencée par les processus géologiques et hydrologiques des bassins versants ou encore la nature du sol et de la végétation [1,4]. Les données relatives

I.1. GENERALITES

La matière organique, présente dans les eaux naturelles, est responsable de la coloration des eaux de surface. Elle est constituée d'un ensemble complexe et hétérogène de structures organiques de masses moléculaires et de groupements chimiques différents. Cette matière organique est quantifiable par des méthodes d'analyses spécifiques comme l'analyse de la teneur en carbone organique. Cette analyse permet de répartir cette matière organique en deux grandes classes :

- La matière organique dissoute appelée carbone organique dissous (COD). Cette partie représente la fraction de la matière organique pouvant passer à travers une membrane de porosité de 0.45 μm .
- La matière organique particulaire appelée carbone organique particulaire (COP). Cette deuxième partie représente la fraction retenue par une membrane de 0.45 μm .

La somme de ces deux fractions de matière organique dissoute et particulaire représente la matière organique présente dans les milieux aquatiques naturels et caractérisée par le carbone organique total ($\text{COT}=\text{COD}+\text{COP}$).

En général, le COD englobe la majorité (environ 90%) du carbone organique total COT [1]. Le COD est subdivisé en deux parties dont l'une est le carbone organique dissous biodégradable (CODB), et une deuxième partie réfractaire au processus de biodégradation mis en œuvre [2,3]. Les données d'analyse obtenues sur un grand nombre d'échantillons des eaux naturelles de régions diverses (canadiennes, U.S.A. et françaises) ont révélé que le CODB peut représenter jusqu'à 50% de la matière organique dissoute COD [4,5].

La présence de la matière organique dans les eaux naturelles est influencée par plusieurs paramètres tels que l'hydrologie des rivières, le climat ou encore la nature du sol et de la végétation [1,4,6]. Un nombre important

d'articles soulignent que la concentration en matière organique dissoute d'une eau de surface varie avec les saisons. Une augmentation importante du COD est observée particulièrement lors des périodes de fortes pluies qui conduit à un lessivage des sols ou bien en été (à cause du taux élevé de l'évaporation) [1].

Néanmoins, ces chercheurs s'accordent sur le fait que l'on doit distinguer entre la matière organique "autochtone" générée au sein même du milieu aquatique et la matière organique "allochtone" apportée par le lessivage des sols et la percolation des eaux dans les sols [7,8]. L'apport en matière organique constitutive des sols, dans les eaux de surface, serait selon Malcolm et coll. (1989) négligeable et la charge provient principalement de la matière organique autochtone générée au sein même du milieu aquatique (phénomène d'eutrophisation) [7]. Dans les zones tempérées, Aiken (1993) rapporte que l'apport allochtone est important et que le changement de régime hydraulique des rivières modifie la teneur en matière organique des eaux mais aussi sa nature chimique [9,10].

Une fraction majoritaire de cette matière organique dissoute COD présente dans les milieux aquatiques est communément désignée substances humiques. Ils correspondent à une matière organique de structure macromoléculaire, à caractère acide [6,10] et relativement stable dans l'environnement [1]. Les substances humiques sont des polyacides aromatiques et aliphatiques macromoléculaires colorés, grâce à la présence de chromophores, et ils incluent également dans leur structure complexe des protéines, des sucres et des acides aminés [1,4,7]. Elles représentent en moyenne 40 à 60% du carbone organique dissous des eaux de surface (figure 1) et parfois 90% dans certains eaux colorées [11].

12. ORIGINE ET CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DES SUBS

Les substances humiques jouent un rôle très important dans le domaine de la production de l'eau potable pour plusieurs raisons essentielles:

- Elles sont en grande partie responsable de la coloration des eaux et de l'acidification des eaux peu minéralisées [9,12].
- Elles peuvent accumuler et véhiculer des micropolluants organiques (pesticides, phtalates, hydrocarbures) ainsi que des métaux lourds. Ces polluants organiques et minéraux peuvent être ensuite libérés dans l'eau au cours des traitements de potabilisation [6,12].
- Elles constituent les principaux précurseurs pour la formation de composés organohalogénés indésirables lors de la chloration des eaux [13].

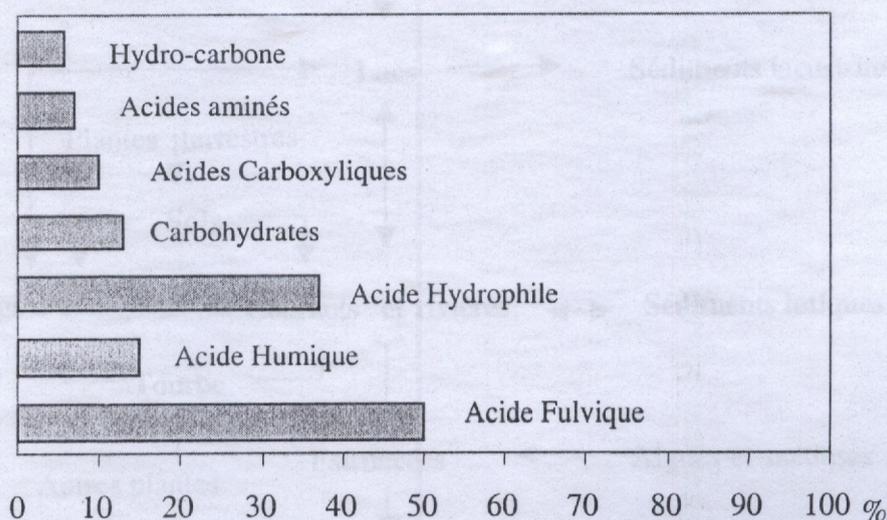


Figure 1 : Répartition moyenne des diverses classes de composés organiques dans les eaux de rivière d'après Thurman [11]

Figure 2 : Différentes voies possibles de formation des substances humiques [14]

I.2. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES SUBSTANCES HUMIQUES

I.2.1. Origine

Les caractéristiques chimiques de la matière organique dissoute COD, plus particulièrement des matières humiques, sont dépendantes de la source de matière carbonée, du type de végétation et des processus biogéochimiques et biologiques qui les gèrent [6,12]. Les différentes possibilités et origines de la formation des acides humiques sont présentes sur la figure 2.

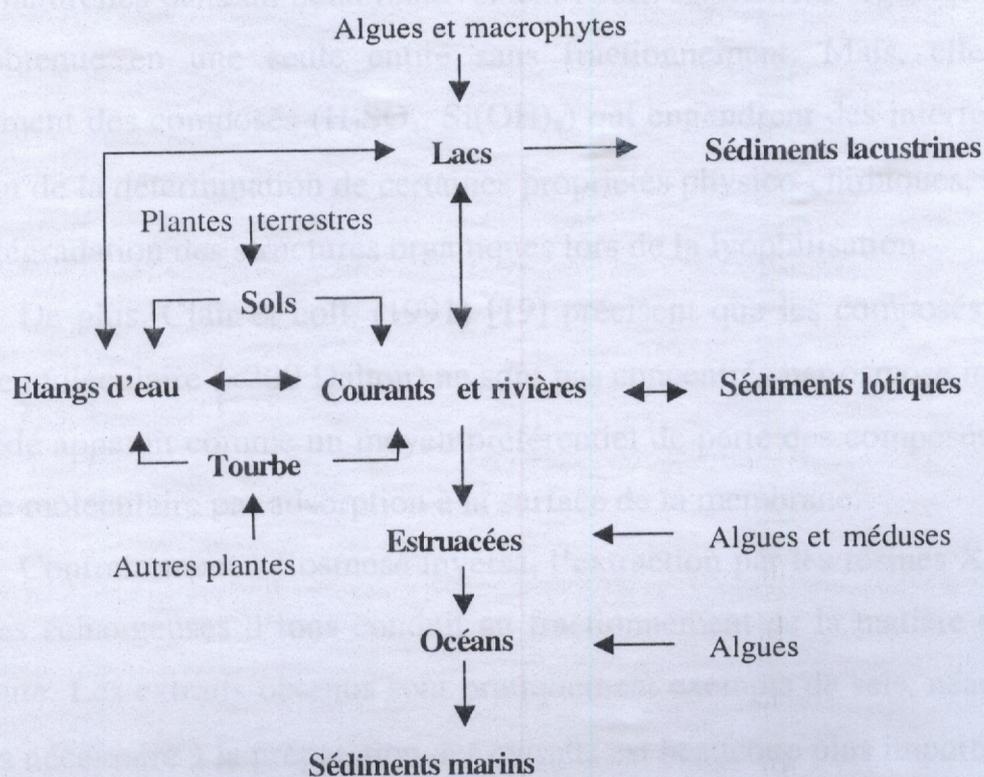


Figure 2 : Différentes voies possibles de formation des substances humiques [14]

I.2.2. Méthodes d'extraction

Afin de les analyser et de les caractériser, les substances humiques sont extraites des sols et des eaux par la combinaison de plusieurs techniques d'extraction. Les plus importantes sont celles permettant uniquement de concentrer la matière organique dissoute. On peut citer : l'évaporation rotative [15], l'ultrafiltration [10,16], l'osmose inverse [17], la lyophilisation [18] ou celles permettant un fractionnement et une concentration par l'emploi des résines macroporeuse non ionique et échangeuse d'ions [4,6,8,11].

Serkiz et Perdue (1990) [17] reportent que l'osmose inverse permet l'extraction de quantités importantes de matières organiques présentes dans les eaux naturelles dans un délai relativement court. La matière organique dissoute est obtenue en une seule entité sans fractionnement. Mais, elle contient également des composés (H_2SO_4 , $Si(OH)_4$) qui engendrent des interférences au niveau de la détermination de certaines propriétés physico-chimiques, ou encore une dégradation des structures organiques lors de la lyophilisation.

De plus, Clair et coll. (1991) [19] précisent que les composés de faible masse moléculaire (<200 Dalton) ne sont pas concentrés par osmose inverse. Ce procédé apparaît comme un moyen préférentiel de perte des composés de haute masse moléculaire par adsorption à la surface de la membrane.

Contrairement à l'osmose inverse, l'extraction par les résines XAD et les résines échangeuses d'ions conduit au fractionnement de la matière organique dissoute. Les extraits obtenus sont pratiquement exempts de sels, néanmoins le temps nécessaire à la préparation des extraits est beaucoup plus important [11]. Par ailleurs, Mallevialle (1974) [15] reporte que l'extraction liquide-liquide peut être appliquée pour les eaux faiblement chargées. Il a utilisé des solvants fortement polaires tels que le n-butanol et les alcools supérieures en se basant sur une méthode dite de Chalupa.

Cette méthode est basée sur le fait que le n-butanol est partiellement soluble dans l'eau (9.1ml/100ml d'eau à 25°C), et que les matières humiques, contenant de nombreux groupements carboxyliques, sont solubles dans ce type de solvant. Donc, il suffisait de laver l'extrait butanolique par l'eau acidifiée jusqu'à élimination complète du butanol, ce qui a pour effet de provoquer la précipitation des organites de nature humique.

En parallèle, Mallevalle s'est intéressé à la concentration par congélation. Cette dernière méthode repose sur le principe de favoriser la formation progressive et régulière de cristaux de glace "purs", et en un second temps, provoquer le relargage des solutés organiques et minéraux de la phase solide cristallisée. Cette méthode permet de travailler à de très basses températures, à l'obscurité et sous atmosphère inerte. C'est ainsi pour un rapport de concentration de 10:1, il a obtenu des rendements allant de 70 à 95%. Les résultats de ces travaux sur la congélation sont résumés dans le tableau 1.

TH(d° français)	60°	35°	Eau distillée + organites
R (%)	70-75%	80-85%	95%

Tableau 1 : Résultats de concentration par congélation 10:1 [15]

D'autre part, les travaux de Belin et coll. (1993) [20] sur l'association de mesures de fluorescence à l'ultrafiltration tangentielle ont prouvé que l'ultrafiltration peut être appliquée avec confiance au fractionnement de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux. Du fait que cette procédure peut nous conduire à fractionner la matière organique dissoute, elle constitue une alternative pour les techniques de séparation et même parfois d'extraction.

I.2.3. Caractéristiques chimiques et structure des substances humiques

Les substances humiques sont généralement décrites comme un mélange de polyélectrolytes polydispersés. Celle d'origine naturelle est divisée en trois fractions : l'acide humique, l'acide fulvique et les humines (les acides hydrophiles et les acides neutres). Ces trois fractions peuvent être différenciées sur la base de leur solubilité à différents pH [6].

Les acides humiques sont visibles en solution à un pH supérieur à 2 et les acides fulviques à un pH inférieur à 2. Les acides hydrophiles sont insolubles sous les deux conditions acides ou bien alcalines. Les substances humiques sont chargées négativement dues essentiellement à la présence abondante des groupements carboxyliques et phénoliques [6,11,21].

I.2.3.1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires des substances humiques, présentées dans le tableau 2, permettent de renseigner sur leur origine dans les différents écosystèmes.

Elément	Acide Humique				Acide Fulvique			
	Sol	Milieu aquatique	Marin	Tourbe	Sol	Milieu aquatique	Marin	Tourbe
C	55.4	51.2	56.3	57.1	45.3	46.7	45.0	54.2
H	4.8	4.7	5.8	5.0	5.0	4.2	5.9	5.3
N	3.6	2.6	3.8	2.8	2.6	2.3	4.1	2.0
S	0.8	1.9	3.1	0.4	1.3	1.2	2.1	0.8
O	36.0	40.4	31.7	35.2	46.2	45.9	45.1	37.8

Tableau 2 : Composition élémentaire des substances humiques d'origine diverse [22]

Les récents travaux publiés [4,12,15], présentés sur le tableau 3, n'ont pas révélé de différence notable entre la composition élémentaire des acides humiques et fulviques de même origine. Par contre, les acides hydrophiles contiennent moins de carbone et plus d'oxygène que les acides humique et fulvique correspondant.

Provenance	Fraction	%C	%H	%O	%N	%S	Référence
Lac Skejervatjern (Norvège, 1993)	AF	54.23	3.96	39.36	0.56	0.24	[23]
	AH	55.79	3.58	36.99	0.96	0.32	
	AHy	50.25	4.00	43.82	0.97	0.51	
Retenue Apremont (France, 1991)	AF	50.7	5.0	40.1	2.3	1.6	[4]
	AH	50.4	5.2	3.2	3.2	2.7	
	AHy	42.1	4.5	41.1	3.1	-	
Rivière Mayenne (France, 1993)	AF	50.1	5.0	38.2	2.1	1.1	[4]
	AH	48.6	5.2	41.3	2.7	2.1	
	AHy	42.4	4.9	46.7	3.2	1.7	
Rivière Yakima (Kiona, USA, 1992)	AF	56.1	4.95	35.5	2.2	0.97	[24]
	AHy	50.5	4.4	40.6	3.0	1.2	

Tableau 3 : Analyses élémentaires des acides humique, fulvique et hydrophile isolés d'eaux de surface.

En faisant la moyenne des analyses élémentaires des substances humiques publiées dans la littérature, les résultats correspondent aux pourcentages massiques suivants : 45 à 55% de carbone, 4 à 6% d'hydrogène, 35 à 40% d'oxygène, 0.5 à 2% d'azote et moins de 1% de soufre [4,11].

I.2.3.2. Masse moléculaire

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X aux petits angles ont montré d'une part que la masse moléculaire des acides fulviques (500 à 2000 Daltons) est généralement plus faible que celle des acides humiques (2000 à 5000 Daltons) [25]. D'autre part, les acides hydrophiles possèdent une masse moléculaire inférieure à celle des substances humiques.

Aiken et coll. [10] ont trouvé que la masse moléculaire de l'acide hydrophile de la rivière de Yakima (USA) est de 411 Daltons contre 650 Daltons pour celle de l'acide fulvique de cette même rivière. Ces masses moléculaires ont été déterminées par "Vapor Pressure Osmometry" dans l'eau. Les études de Vermer et coll. (1996) [6], ont conduit à déterminer la masse moléculaire de l'acide humique d'Aldrich : $(21 \pm 2) \cdot 10^3$ daltons à l'aide des mesures de viscosité et de chromatographie sur gel de perméation.

D'autre part, les essais de répartition des masses moléculaires apparentes par ultrafiltration de Benedit (1995) [4], réalisés à travers une membrane de seuil de coupure de 1000 daltons, ont conduit aux remarques suivantes :

- Les composés de masses moléculaires apparentes supérieurs à 1000 daltons constituent la fraction majoritaire du COD. Cette dernière englobe de plus l'essentiel des structures organiques qui adsorbent dans l'ultraviolet (Tableau 4)
- Contrairement aux autres eaux étudiées, dont la fraction inférieure à 1000 daltons englobe de l'ordre de 15 à 30% du COD, plus de 50% du COD de l'eau du fleuve la Loire présente une distribution de masses moléculaires apparentes inférieure à 1000 daltons. Ce résultat a été justifié par la distribution substances hydrophobes/hydrophiles particulière de cette eau qui montre une prédominance des structures hydrophiles (de l'ordre de 60%)

Type	Distribution des masses moléculaires apparentes (%)			
	<1000 d		>1000 d	
	COD	Abs UV (254nm)	COD	Abs UV (254nm)
Retenue Appremont (1991)	26	20	74	80
Rivière Mayenne (1993)	14	10	86	90
Fleuve la Loire (1992)	50	34	50	66

Tableau 4 : Distribution relative des masses moléculaires apparentes [4]

En associant la technique d'ultrafiltration tangentielle aux mesures de fluorescence, Belin et coll. (1993) [20] ont comparé les extraits issus de plusieurs seuils d'ultrafiltration et des extraits obtenues à partir l'extraction par résines XAD-8 et XAD-4. Ils trouvent que les mesures de fluorescence des extraits obtenus par les deux techniques sont comparables. De plus, elles conduisent à une séparation similaire de la matière organique.

Fractions (dalton)	R5 $M_w > 1500$	Acide Humi- que	R2 $1500 > M_w > 500$	Acide Fulvi- que	R05 $500 > M_w > 200$	Acide Hydro- phile	R05 $M_w < 200$	Filtrat XAD-4
$\lambda_{max}(nm)$	441	456	436	437	426	426	407	414
Φ_E	0.011	0.008	0.016	0.018	0.029	0.027	0.047	-

Tableau 5 : Comparaison de longueur d'onde d'émission maximale et efficacité de fluorescence des extraits isolés par les deux techniques (Résines et Ultrafiltration) [20]

Les résultats obtenus confirment la tendance disant que la masse moléculaire la plus grande implique la valeur la plus grande en terme de longueur d'onde maximale de fluorescence avec une légère translation vers les grandes longueurs d'ondes. Par contre, les efficacités de fluorescence diminuent lorsque la masse moléculaire augmente [20].

I.2.3.3. Absorbance UV/Visible

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois de la lumière visible et ultraviolette, sans toutefois présenter une bande caractéristique d'absorption [4]. Pour une même concentration de carbone en solution, l'acide humique présente toujours une absorbance supérieure à celle de l'acide fulvique de même origine quelle que soit la longueur d'onde [11].

Selon Malcolm et al. (1985) [1], les acides hydrophiles présentent une absorbance (à 254nm) réduite de 25 à 50% par rapport aux acides humique et fulvique sur une base équivalente en carbone. Ces données d'absorbance UV montrent que la fraction aromatique des articles hydrophiles est réduite comparée à celle des acides fulvique et humique.

La couleur des molécules de plus hautes masses moléculaires est fonction du degré d'aromaticité élevé [26]. Ce dernier est utilisé comme un paramètre spécifique indiquant la présence des benzènes carboxyliques et des phénols [9].

Les chercheurs [9] utilisent le rapport UV_{254nm}/COD exprimé en $cm^{-1}/mgC.l^{-1}$ pour caractériser les substances humiques. Ce rapport dépend de la nature de l'écosystème et de l'évolution saisonnière. Ce paramètre, approuvée par la communauté scientifique, permet de fournir un critère permettant ainsi de différencier entre la matière organique naturelle aliphatique et polyaromatique.

Selon Qiang [27], on peut classier aussi les acides humiques grâce au rapport E_4/E_6 des absorbances à 465 nm et de l'absorbance à 665nm. Pour les