

N°

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR**

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

**THÈSE**

présentée

**A L'UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES  
(DOCTORAT D'ÉTAT)**

par

**AH AOUABED**

**Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-  
floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrage  
de Keddara (Algérie)**

Soutenue le 8 Avril 2003 devant la Commission d'examen :

MM. H. LAGHA, *Professeur, U. Blida*

H. KERDJOU DJ, *Professeur, U.S.T.H.B, Alger*

M. ROUSTAN, *Professeur, I.N.S.A, Toulouse, France*

A. KELIL, *Maître de conférences, U. Blida*

R. BEN AÏM, *Professeur émérite, I.N.S.A, Toulouse, France*

D.E. HADJ-BOUSSAAD, *Professeur, U. Blida*

Mme G. NEZZAL, *Professeur, U.S.T.H.B, Alger*

Président

Examineur

Examineur

Examineur

co-Rapporteur

Rapporteur

Invitée



## FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

# THÈSE

présentée



**A L'UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES  
(DOCTORAT D'ÉTAT)**

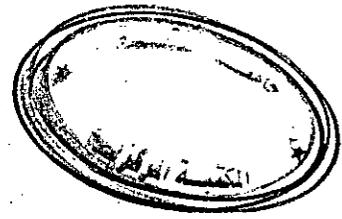
par

**Ali AOUABED**

**Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara (Algérie)**

Soutenue le 8 Avril 2003 devant la Commission d'examen :

MM. H. LAGHA, <i>Professeur, U. Blida</i>	Président
H. KERDJOU DJ, <i>Professeur, U.S.T.H.B, Alger</i>	Examineur
M. ROUSTAN, <i>Professeur, I.N.S.A, Toulouse, France</i>	Examineur
A. KELIL, <i>Maître de conférences, U. Blida</i>	Examineur
R. BEN AÏM, <i>Professeur émérite, I.N.S.A, Toulouse, France</i>	co-Rapporteur
D.E. HADJ-BOUSSAAD, <i>Professeur, U. Blida</i>	Rapporteur
Mme G. NEZZAL, <i>Professeur, U.S.T.H.B, Alger</i>	Invitée.



***À tous ceux qui me sont chers***

*Cette thèse a été préparée au*  
*LABORATOIRE DE TRAITEMENT DES EAUX DU*  
*DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS*  
*DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR*  
*DE L'UNIVERSITÉ DE BLIDA (ALGÉRIE)*

*et au*

*LABORATOIRE D'INGÉNIERIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT (LIPE)*  
*DE L'I.N.S.A DE TOULOUSE (FRANCE)*

*sous la direction de messieurs*

*Djamel Eddine HADJ BOUSSAAD*

*et*

*Roger BEN AIM*

*Professeurs*

*Que Monsieur le professeur HADJ-BOUSSAAD, veuille bien accepter ici le témoignage de ma profonde gratitude pour son amitié, son aide, ses encouragements incessants, sa disponibilité et les conseils qu'il m'a toujours apportés tout au long de ce travail*

*Que Monsieur BEN AIM, professeur émérite, qui m'a accueilli voici 6 ans dans son laboratoire dans le cadre de la formation à distance (FAD), trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son accueil, son aide, ses conseils, les nombreuses et fructueuses discussions et sa grande sympathie qui a contribué à rendre mon travail agréable.*

*Je suis très honoré que Monsieur H.LAGHA, professeur à l'Université de Blida, ait accepté de présider le Jury de cette thèse.*

*Que Monsieur H. KERDJOUDJ, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie H. Boumediene d'Alger (USTHB), trouve ici l'expression de ma grande satisfaction pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il en soit remercié !*

*Je tiens à exprimer ici mes remerciements à M. ROUSTAN, professeur à L'INSA de Toulouse, anciennement directeur du LIPE, pour la confiance qu'il m'a témoignée et l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur A.KELLIL, Maître de conférence à l'université de Blida, qui m'a fait partager ses connaissances sur les « floccs » au cours de longues discussions et pour avoir accepté de faire partie de ce Jury.*

*Madame G. NEZZAL, professeur à l'USTHB, m'a initié à la recherche. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes vifs remerciements pour avoir bien voulu être l'invitée de ce Jury.*

*Je tiens à remercier également l'ensemble des responsables de l'université de Blida pour les facilités qu'ils m'ont accordé pour mener à bien mes travaux aussi bien à Blida que lors de mes déplacements à Toulouse.*

*J'exprime toute ma sympathie et mes remerciements aux personnes des laboratoires de Blida et de Toulouse et tout particulièrement Madame Eugénie BADORC et Messieurs Louis LOPEZ, Rachid DERMOUCHE pour l'assistance technique qu'ils m'ont apporté lors de mes manipulations.*

*Un grand merci à Daniel CORRADI pour l'aide administrative qu'elle m'a très gentiment apportée durant mon séjour à L'INSA de Toulouse.*

*Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous les chercheurs des laboratoires du LTE de Blida (Wahib, Smain, Karim et son épouse) et du LIPE de Toulouse (Giles, Mounir, Olivier, Hamza, Véro) pour leurs aides et leurs soutiens.*

## RÉSUMÉ

*L'objectif de cette étude est l'extraction, la caractérisation et l'aptitude à la coagulation-floculation et décantation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara.*

*Les résultats de ces travaux ont montré que l'extraction sur résines XAD a permis de fractionner la matière organique en acide humique (11,4%), acide fulvique (33,9%) et acide hydrophile (19,1%), soit un rendement global d'extraction de 64,4%.*

*La différence de nature des extraits isolés a été mise en évidence par l'utilisation de plusieurs outils de caractérisation tels que l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, la pyrolyse CG/SM, le fractionnement par ultrafiltration, l'analyse du potentiel de formation des organohalogénés (AOX), enfin la spectrophotométrie UV-visible.*

*Les faibles abattements obtenus en coagulation-floculation des extraits sont dus en grande partie aux caractéristiques des extraits qui présentent de faibles masses moléculaires et de faibles aromaticités. Ces résultats sont confirmés par l'étude sur les caractéristiques morphologiques des floccs.*

*En effet, les faibles vitesses de sédimentation ainsi que les faibles masses volumiques effectives montrent bien la mauvaise aptitude à la sédimentation des floccs des extraits naturels.*

*L'approche fractale a montré qu'il n'existe pas de grandes différences dans la structure des floccs obtenus à partir des acides fulviques et des acides hydrophiles extraits des eaux du barrage de Keddara.*

*Les dimensions fractales sont légèrement différentes pour les acides fulviques commerciaux à pH = 5 et 7. La structure des floccs est dominée par les mécanismes de complexation et de précipitation.*

*Enfin, les résultats auxquels on a abouti montrent qu'il est difficile d'éliminer la MON des eaux du barrage de Keddara malgré une optimisation des conditions de coagulation-floculation-décantation.*

*Mots clés : Extraction, MON, Caractérisation, Coagulation-Floculation, Analyse d'images,*

*Dimension fractale.*

# SOMMAIRE

Introduction Générale .....	2
<b>PARTIE AI. BIBLIOGRAPHIE, EXTRACTION ET CARACTÉRISATION DE LA MON.....</b>	<b>6</b>
<b>AI.1. Les sous-produits de désinfection (SPD).....</b>	<b>6</b>
AI.1.1. Introduction.....	6
AI.1.2. Théorie de la formation des SPD.....	7
Facteurs affectant la formation des SPD.....	9
a) Ions bromures.....	9
b) Dose de désinfectant.....	9
c) Le pH.....	10
d) La température.....	10
e) Le temps de contact.....	10
AI.1.3. Toxicité des sous-produits de chloration.....	11
AI.1.4. Analyse des SPD dans les eaux du barrage de Keddara.....	14
Introduction.....	14
Caractérisation des T.H.M.....	15
Évolution de la concentration en T.H.M des eaux traitées (barrage de Keddara).....	16
Conclusion.....	16
<b>AI.2. La matière organique naturelle.....</b>	<b>19</b>
AI.2.1. Généralités.....	19
AI.2.2. Origine.....	20
AI.2.3. Méthodes d'isolement et de fractionnement de la MON des eaux de surface.....	22
Introduction.....	22
Concentration de la MON.....	22
Extraction et fractionnement de la MON.....	23
a) Les résines macroporeuses non ioniques.....	24
b) Les résines macroporeuses ioniques.....	24
Conclusion.....	27
<b>AI.3. Les résines macroporeuses non ioniques.....</b>	<b>27</b>
AI.3.1. Caractéristiques et efficacité d'adsorption.....	27
AI.3.2. Fractionnement des MON sur résines XAD-8.....	29
AI.3.3. Fractionnement des MON par couplage des résines XAD-8 et XAD-4.....	34
<b>AI.4. Caractérisation des matières organiques naturelles.....</b>	<b>36</b>
AI.4.1. Absorbance UV-visible.....	36
AI.4.2. Analyse élémentaire.....	36
AI.4.3. Infra rouge (IR).....	38
AI.4.4. Fluorescence.....	39
AI.4.5. Masse moléculaire.....	40
AI.4.6. La pyrolyse CG/SM .....	42
Principe de la pyrolyse CG/SM.....	42
Les applications.....	43
AI.4.7. La Résonance Magnétique Nucléaire 13C du solide (RMN 13C).....	46
AI.4.8. Chloration de la matière organique naturelle.....	49
Demande en chlore et sous-produits de chloration.....	49
Définition du potentiel de formation.....	50
La matière organique naturelle : précurseur de composés organohalogénés.....	51

<b>PARTIE AII. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR L' EXTRACTION ET LA CARACTÉRISATION DE LA MON DES EAUX DU BARRAGE DE KEDDARA.....</b>	<b>53</b>
<b>AII.1. Extraction de la matière organique naturelle.....</b>	<b>54</b>
AII.1.1. Méthodes expérimentales.....	54
Extraction des principales fractions des MON.....	54
Purification des résines XAD-8 et XAD-4.....	54
AII.1.2. Protocole d'extraction.....	55
Montage expérimental.....	55
Adsorption-élution.....	56
Les différentes phases du protocole.....	58
Phase de purification et de fractionnement.....	59
AII.1.3. Caractéristiques des eaux brutes du Barrage de Keddara.....	59
AII.1.4 Résultats – discussion.....	60
Cycle d'adsorption sur résine XAD-8 et XAD-4.....	60
a) Résine XAD-8.....	60
b) Résine XAD-4.....	62
Rendement d'adsorption sur XAD-8 et XAD-4.....	63
AII.1.5. Bilan d'extraction après élution.....	63
<b>AII.2. Caractérisation de la matière organique naturelle.....</b>	<b>65</b>
AII.2.1. Méthodes analytiques.....	65
Absorbance UV.....	65
Dosage du carbone organique total (COT).....	66
Analyse élémentaire.....	66
Infrarouge.....	67
Distribution des masses moléculaires apparentes.....	67
Couplage pyrolyse chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (GC/MS).....	67
Fluorescence.....	68
Analyse du potentiel de formation des AOX.....	68
AII.2.2. Résultats de la caractérisation des extraits.....	69
Analyse par absorbance U.V.....	69
Analyse élémentaire.....	70
Fluorescence.....	72
Distribution des masses moléculaires apparentes.....	75
Infrarouge.....	77
Potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX).....	78
Analyse pyrolyse CG/SM.....	79
a) approche qualitative.....	79
b) approche semi-quantitative.....	85
AII.2.3. Signification et complémentarité des outils de la caractérisation.....	87
Relation entre absorbance UV relative à 254 nm et pyrolyse CG/SM.....	87
Relation entre absorbance UV relative à 254 nm et potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX).....	88
Relation entre absorbance UV relative à 254 nm et analyse élémentaire.....	90
Relation entre potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX) et pyrolyse CG/SM.....	93
Relation entre analyse élémentaire et pyrolyse CG/SM.....	93
<b>AII.3 Conclusion.....</b>	<b>94</b>
<b>PARTIE BI. COAGULATION-FLOCCULATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE DISSOUTE DANS LES EAUX DE SURFACE.....</b>	<b>97</b>
<b>BI.1. Coagulation-floculation de la MON dans les eaux de surface.....</b>	<b>98</b>
BI.1.1. Théorie de la coagulation de la MON.....	98

La compression de la double couche électrostatique.....	98
L'adsorption et la neutralisation.....	98
Coagulation par entraînement « sweep coagulation ».....	98
Adsorption et pontage.....	99
<b>BI.1.2. Principaux paramètres influençant l'élimination de la MON par coagulation- floculation.....</b>	<b>101</b>
Paramètres liés aux conditions de traitement.....	101
a) Le type de coagulant.....	101
b) Dose de coagulant.....	102
c) Le pH.....	103
<b>BI.1.3. Paramètres liés aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau.....</b>	<b>105</b>
Nature de la matière organique.....	105
Les ions inorganiques.....	107
La température.....	107
<b>BI.2. Caractéristiques des floes.....</b>	<b>107</b>
BI.2.1. Introduction.....	107
BI.2.2. Caractéristiques des floes.....	107
Diamètre équivalent - facteur de forme.....	108
Masse volumique.....	111
BI.2.3. Méthodes de mesure des caractéristiques des floes.....	113
Méthodes optiques.....	113
Observation microscopique.....	113
Les granulomètres.....	114
a) Compteur Coulter.....	114
b) Les granulomètres Master Sizer (Malvern Instruments Ltd.).....	115
c) Diffusion du rayonnement (X, lumière).....	117
Techniques photographiques (visualisation in situ).....	118
Analyse automatique d'image.....	119
Technique d'analyse d'images.....	119
1. Acquisition des images.....	119
2. Numérisation de l'image.....	120
3. Seuillage de l'image.....	120
4. Traitement de l'image binaire.....	121
5. Mesure sur l'image binaire.....	121
6. Paramètres dimensionnels.....	121
Mesure de la masse volumique.....	121
BI.2.4. l'approche fractale.....	122
La notion fractale.....	122
Le modèle « Cluster-Cluster ».....	125
Détermination de la dimension fractale.....	128
a) Dispersion de la lumière.....	128
b) Technique de sédimentation.....	130
c) Analyse d'images.....	132
1. Méthode de « Box counting ».....	132
2. méthode des contours.....	133
BI.2.5. Conclusion.....	134
<b>PARTIE BII : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR LA COAGULATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE ET LA CARACTÉRISATION DES FLOES.....</b>	<b>136</b>
<b>BII.1. Élimination de la MON par coagulation - floculation.....</b>	<b>138</b>
BII.1.1 Introduction.....	138
BII.1.2. Procédure expérimentale.....	138
Origines des eaux brutes.....	138
1. Les eaux brutes du barrage de Keddara.....	139
2. Solution mère d'acide fulvique.....	139

3. Les eaux contenant les extraits de MON du barrage de Keddara.....	140
Produits et réactifs.....	141
Sulfate d'aluminium.....	141
Autres réactifs.....	141
Méthodes de mesure.....	142
BII.1.3. Technique expérimentale.....	142
Jar-test.....	142
Protocole expérimental.....	143
BII.1.4. Résultats expérimentaux.....	143
Essais avec l'eau brute du barrage de Keddara.....	143
Essai avec l'eau contenant de l'acide fulvique.....	144
Essai avec l'eau contenant les extraits de MON de Keddara.....	145
BII.1.5. Conclusion.....	148
<b>BII.2 Analyse d'images.....</b>	<b>150</b>
BII.2.1. Dispositif expérimentale.....	150
Réacteur de coagulation-floculation.....	150
Paramètres caractéristiques du réacteur Actiflo®.....	150
1.Géométrie du réacteur.....	150
a)Calcul des grandeurs hydrodynamiques du pilote.....	152
1.Nombre de Reynolds.....	152
2.Puissance dissipée par unité de volume de suspension.....	152
3.Gradient moyen de vitesse.....	153
Cellule de décantation thermostatée.....	153
Système d'acquisition et traitement d'image.....	154
Système d'acquisition d'image.....	155
Système de traitement d'image.....	155
BII.2.2. Procédure expérimentale.....	156
Traitement statistique des résultats.....	156
1.Test d'ajustement.....	157
Les acides fulviques naturels.....	158
Les acides hydrophiles naturels.....	158
Les acides fulviques commerciaux (pH=5).....	163
Les acides fulviques commerciaux (pH=7).....	163
BII.2.3. Résultats.....	168
Analyse statistique des résultats.....	168
Analyse des résultats des paramètres dimensionnels et morphologiques.....	169
Détermination de la vitesse de sédimentation des floes.....	175
Détermination de la masse volumique.....	181
Dimension fractale.....	186
Définitions.....	186
Détermination de la dimension fractale.....	187
Résultats.....	188
BII.2.4. Discussion des résultats.....	191
BII.2.5. Conclusion.....	199
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>200</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>ANNEXE BII</b>	

# **Introduction générale**

## **Introduction Générale**

La présence ubiquiste des Matières Organiques Naturelles (MON) dans les milieux aquatiques et terrestres suscite depuis plusieurs décennies l'intérêt de nombreux chercheurs.

Précurseurs de composés organohalogénés lors de l'oxydation par le chlore et à l'origine de reviviscence bactérienne dans les réseaux de distributions, la matière organique naturelle doit être impérativement éliminée par les différentes étapes de traitement lors de la production d'eau potable.

Les notions de carbone organique total (COT), de carbone organique dissous (COD) et plus couramment d'indice de permanganate constituant, en règle générale, pour les traiteurs d'eau, les seuls paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la qualité organique des eaux naturelles. Le COT comme l'indique sa définition englobe sous une même étiquette l'ensemble de la matière organique présente dans les eaux. Ce paramètre tend ainsi à singulariser à l'extrême la charge organique des eaux naturelles qui représente en fait un milieu complexe constitué d'une grande diversité de composés organiques. Cette diversité dans la structure des composés organiques signifie également des comportements différents vis-à-vis des réactifs chimiques couramment utilisés dans le traitement des eaux.

Si les principaux traitements, aujourd'hui mis en place, peuvent être considéré comme bien maîtrisés, l'optimisation des conditions de traitement pour un site de production donné ne sera envisageable que lorsque la nature de la matière organique et son degré d'évolution au cours des différentes périodes de l'année seront connus.

La connaissance parfaite de la MON reste encore une utopie même en espérant un développement rapide des techniques d'identification, comme le couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse (CL/SM), la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN), etc. Toutefois, il faut bien reconnaître que les outils analytiques simples mis à la disposition des traiteurs d'eau ne sont actuellement pas suffisamment nombreux et parfois pas assez adaptés à tous les types d'eau à traiter. Il

reste de nombreux progrès à faire dans ce domaine de l'analyse semi-globale et rapide. Notons que c'est souvent après la mise au point d'une nouvelle mesure de qualité d'eau (COT, THM, TOX, CODB, etc.) que les technologies ont progressé en matière de traitement.

La méthode d'extraction de la matière organique des eaux de surface développée en 1981 par THURMAN et MALCOLM [1], aujourd'hui reconnue par de nombreux chercheurs internationaux, conduit à distinguer deux grandes classes de composés organiques : Les substances humiques ou hydrophobes (acides humiques et acides 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. Si de nombreux travaux ont été réalisés sur les substances humiques (études structurales, chloration, coagulation-floculation, ozonation, etc.), les substances hydrophiles, qui représentent près de la moitié du COD des eaux de surface restent pratiquement peu étudiées à cause des difficultés rencontrées pour les extraire du milieu naturel.

Nos travaux s'intègrent dans cette double démarche fondamentale et appliquée qui vise à une meilleure connaissance de la matière organique naturelle des eaux de surface (Barrage de Keddara) pour une optimisation des conditions de traitement en usine. Cet objectif repose sur le développement et la mise en œuvre d'un protocole de fractionnement et d'extraction de la matière organique naturelle basé sur l'utilisation en série des résines macroporeuses adsorbantes de type XAD-8 et XAD-4. Cette procédure permet d'approcher un domaine de recherche aujourd'hui peu abordé. Il s'agit l'étude de la structure et de la réactivité des matières hydrophiles des eaux naturelles.

Cette thèse comporte deux grandes parties distinctes, chacune étant précédée d'une étude bibliographique.

La première partie est relative à l'extraction, le fractionnement et la caractérisation des grandes classes de la matière organique dissoute des eaux de barrage de Keddara. La technique d'extraction sur résines XAD a été utilisée (utilisation en série des résines XAD8 et XAD4). Cette technique

permet l'extraction et le fractionnement de la MON avec extension du champ d'investigation aux substances appelées acides hydrophiles. Ce travail a été suivi par la recherche des caractéristiques structurales des principales fractions isolées des acides humiques, fulviques et hydrophiles, avec l'utilisation des outils analytiques diversifiés et élaborés (pyrolyse chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse, analyse élémentaire, fluorescence, fractionnement par ultrafiltration, analyse du potentiel de formation des organohalogénés (AOX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et spectrophotométrie UV/ visible).

La seconde partie concerne la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium des fractions de la MON dissoute des eaux du barrage de Keddara, des eaux brutes du même barrage ainsi que des eaux synthétiques préparées à partir d'acide fulvique commerciale. L'influence de la concentration en sulfate d'aluminium et du pH a été étudiée pour les différents types eaux. Par ailleurs, la détermination des différents paramètres morphologiques (diamètre, facteur de forme, surface, périmètre) des floes formés aux conditions optimales de coagulation-floculation a été étudiée. Pour ce faire, une technique d'analyse d'images couplée à un système de traitement de données utilisant le logiciel VISILOG 5.2 sont utilisés. La vitesse de sédimentation ainsi que la masse volumique des floes sont ainsi déterminées afin de juger l'aptitude des floes à la sédimentation. Enfin, la dimension fractale des floes a été déduite. L'ensemble de ces résultats permet de proposer quelques hypothèses sur les mécanismes qui gouvernent l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation en fonction du pH.

**Partie AI**

**BIBLIOGRAPHIE, EXTRACTION  
ET CARACTÉRISATION DE LA  
MATIÈRE ORGANIQUE  
NATURELLE**

## **AI. Étude bibliographique de l'extraction et de la caractérisation de la Matière Organique Naturelle (MON)**

### **AI.1. Les sous-produits de désinfection (SPD)**

#### **AI.1.1. Introduction**

Vers le milieu des années 70, il fut découvert par ROOK [2], qu'en plus du rôle d'inactiver les organismes pathogènes pour désinfecter l'eau et la rendre propre à la consommation humaine, le chlore, utilisé comme agent désinfectant, réagissait avec la matière organique naturellement présente dans l'eau. Cette opération de désinfection génère des sous-produits appelés sous-produits de désinfection (SPD). Ces sous-produits sont constitués spécifiquement de composés organiques synthétiques tels que les trihalométhanes (THM). Au fil des recherches, d'autres SPD ont été identifiés tels que les acides haloacétiques (AHA).

Les THM constituent en fait, la somme de quatre composés que sont le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), le bromodichlorométhane ( $\text{CHBrCl}_2$ ), le dibromochlorométhane ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) et le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ). Les acides haloacétiques (AHA) constituent quant à eux, la somme de plusieurs acides haloacétiques. On peut en citer cinq (nommés les AHA5) :

- l'acide monochloroacétique ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ),
- l'acide dichloroacétique ( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ),
- l'acide trichloroacétique ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ),
- l'acide monobromoacétique ( $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$ ),
- et l'acide dibromoacétique ( $\text{CHBr}_2\text{COOH}$ ).

D'autres SPD sont aussi détectés ; il s'agit entre autres du :

- dichloroacétonitrile,
- trichloroacétonitrile,
- bromochloroacétonitrile,
- dibromoacétonitrile,

- 1,1-dichloro-2-propanone, etc.

Moins d'emphase est portée sur ces derniers sous-produits puisque ce sont les THM, suivis des AHA, qui se retrouvent en plus grande quantité dans l'eau potable chlorée.

Il est à noter que l'utilisation d'un désinfectant alternatif (chloramine, bioxyde de chlore, ozone) génère aussi des SPD. L'usage de la chloramine est aussi associé à la formation de THM et de AHA, mais aussi à la formation de nitrites, nitrates et halocétones. Le bioxyde de chlore génère des chlorites et chlorates alors que l'utilisation de l'ozone en tant que désinfectant génère des bromates, des aldéhydes, du carbone organique biodégradable, des acides cétoaldéhydiques, des bromoformes, des peroxydes ainsi que des époxydes [3].

Le chlore est un agent désinfectant puissant en plus d'être économique. Il permet la destruction de germes pathogènes et a, en outre, l'avantage de laisser un résiduel dans le réseau de distribution (ce qui empêche la recroissance desdits germes dans le réseau d'eau potable). Néanmoins, il engendre des inconvénients organoleptiques évidents (goût et odeur de chlore) en plus de produire de grandes concentrations de SPD chlorés [4]. La chloramine a l'avantage de produire des concentrations moins élevées en SPD mais son effet bactéricide est moins puissant comparativement au chlore [5].

Le bioxyde de chlore a comme principal désavantage la formation de sous-produits toxiques inorganiques tels que les chlorites et chlorates.

L'ozone est un agent désinfectant très puissant, mais ne laisse pas de résiduel dans le réseau de distribution ce qui nécessite tout de même une post-désinfection [6].

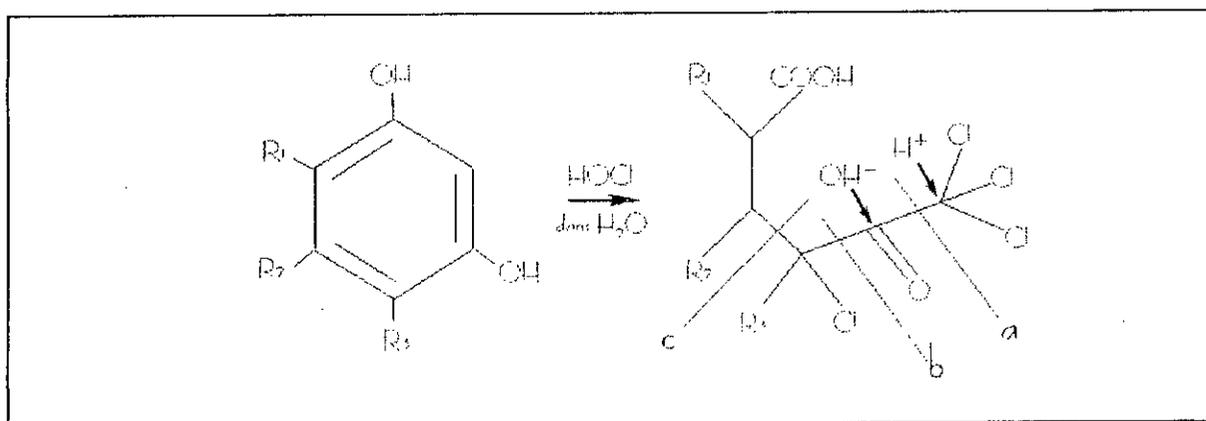
### **AI.1.2. Théorie de la formation des SPD**

La formation des SPD est le résultat d'une réaction entre l'agent désinfectant (par exemple, le chlore) et la matière organique naturelle (MON) constituée en grande partie de substances humiques. Cette matière organique naturelle est présente naturellement dans l'eau brute (eau avant tout traitement). Cette réaction peut se visualiser de la façon suivante :



Cette réaction débute dès l'ajout du désinfectant dans l'eau et se termine lorsqu'il n'y a plus de désinfectant ou de MON pour réagir [7].

En 1977, ROOK [8] proposa un mécanisme de formation des THM à partir de molécules de type résorcinol :



L'oxydation par l'acide hypochloreux (HOCl) permet une halogénéation et une ouverture du cycle aromatique. Par la suite, un clivage de la molécule en *a* forme les trihalométhanes. Le clivage en *b* par l'insertion d'un hydroxyde permet la formation d'un acide haloacétique tandis qu'un clivage en *c* forme des halocétones.

La réaction de formation des SPD est affectée par plusieurs paramètres dont la température de l'eau, le pH, la quantité de MON présente, la concentration en ions bromures, la dose de désinfectant et le temps de contact entre le désinfectant et la MON (temps de séjour de l'eau dans le réseau de distribution) [9].

Ces facteurs affectant la formation des SPD peuvent être regroupés en deux catégories :

1. les paramètres de la qualité de l'eau directement reliés aux caractéristiques de l'eau brute (la MON et les ions bromures),
2. les paramètres opérationnels (pH, température, dose de désinfectant et temps de contact du chlore dans l'eau).

## **Facteurs affectant la formation des SPD**

### *a) Ions bromures*

La présence d'ions bromures est un autre facteur relié aux paramètres de qualité de l'eau brute pouvant influencer les quantités de SPD formés. Lors de la formation de THM, les ions bromures n'affectent pas nécessairement la quantité totale de THM formée mais plutôt la proportion relative des quatre substances qui les composent. En effet, la présence de concentrations importantes d'ions bromures dans l'eau brute fait en sorte qu'une plus grande proportion de THM à base de produits bromés soit formée par rapport aux THM totaux [10]. La concentration en ions bromures est souvent très faible dans les régions s'approvisionnant en eaux de surface et n'étant pas propice à l'intrusion saline provenant d'un plan d'eau salée à proximité. Dans ces conditions, c'est le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) qui sera formé en plus grande proportion.

La présence d'ions bromures affecte aussi la vitesse de formation des SPD [11]. Les bromures sont oxydés par l'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ) pour former l'acide hypobromeux ( $\text{HOBr}$ ), lequel réagit ensuite en combinaison avec l'acide hypochloreux pour former des sous-produits bromés. L'acide hypobromeux réagit plus facilement avec la MON que l'acide hypochloreux puisqu'il est un agent de substitution halogène plus efficace [12]. Ces chercheurs ont observés par des tests de potentiel de formation des THM qu'en général, moins de 10% du  $\text{HOCl}$  sont incorporés dans les THM chlorés alors que pour le  $\text{HOBr}$ , ce pourcentage s'élevait à près de 50% (dans les THM bromés).

### *b) Dose de désinfectant*

La dose de désinfectant appliquée à l'eau durant le traitement affecte directement la formation des SPD. En plus de favoriser leur formation, la dose de désinfectant affecte la spéciation des SPD et leur importance relative [13]. Par exemple, une dose plus élevée de chlore favoriserait la formation d'AHA au lieu des THM. De même, une dose de chlore plus importante favorise la formation de sous-produits chlorés par rapport aux sous-produits bromés autant pour les THM que les AHA.

*c) Le pH*

Le pH conditionne les caractéristiques des réactions chimiques responsables de la formation des SPD. Il peut être considéré comme un paramètre opérationnel puisqu'il est possible d'ajuster sa valeur avant la désinfection.

La réaction responsable de la formation des THM se fait en deux étapes : d'une part, la cinétique de la première étape est favorisée par la présence de la forme non ionisée de l'acide hypochloreux (HOCl) à pH acide ; d'autre part, la deuxième étape est une hydrolyse catalytique en milieu basique favorisée lorsque le pH de l'eau est plus élevé. Puisque ultimement, c'est la deuxième étape qui est déterminante, la formation des THM est favorisée à un pH élevé [14]. Toutefois, le pH affecte différemment les autres SPD.

*d) La température*

Comme pour la plupart des réactions chimiques, la température influence la formation des SPD. Dans le cas de la formation de THM, une température plus élevée favorise la vitesse de réaction entre le chlore résiduel et la MON. C'est pour cette raison qu'en été, les concentrations de THM dans l'eau des réseaux de distribution sont plus élevées qu'en d'autres saisons [15].

Les variations saisonnières sont intimement liées aux variations de température. En plus d'affecter la vitesse de réaction responsable de la formation des SPD, les conditions saisonnières influencent également la disponibilité des précurseurs (MON) ainsi que leur composition. Par exemple, le régime thermique des eaux de surfaces, phénomène typique du printemps et de l'automne, contribue à l'augmentation de la charge organique de l'eau brute. De la même façon, le dégel et les événements pluvieux favorisent le ruissellement de la matière organique vers les cours d'eau [16]. Finalement, le gel hivernal constitue une barrière physique contre la pollution des cours d'eau par la matière organique.

*e) Le temps de contact*

Le temps de contact entre le désinfectant et la MON est un paramètre fondamental de la formation des SPD. Il correspond au temps de séjour de

l'eau traitée dans le réseau de distribution. Plus ce temps est élevé, plus la concentration en SPD sera importante. En effet, comme la réaction du chlore avec les précurseurs des THM continue de se produire après le traitement et jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlore résiduel libre dans le réseau de distribution, il se formera davantage de THM si le temps de séjour de l'eau est plus important. Cependant, la formation des THM en fonction du temps n'est pas linéaire [17] car une quantité importante de THM se forme à l'usine de traitement et en début de réseau et la réaction devient de moins en moins active avec le temps.

La concentration en SPD peut donc devenir considérable dans les extrémités des réseaux de distribution d'eau potable où le temps de contact excède parfois 24 heures.

### **AI.1.3. Toxicité des sous-produits de chloration**

L'exposition de la population aux THM constitue un risque pour la santé publique puisqu'ils sont considérés comme étant potentiellement cancérigènes pour l'humain. Globalement, les recherches menées jusqu'à ce jour ont permis de déterminer l'appartenance des quatre types de THM aux différentes catégories de la classification cancérigène de l'agence de protection de l'environnement des États-Unis. En effet, le chloroforme, le bromodichlorométhane et le bromoforme appartiennent au groupe 2B (potentiellement cancérigène pour l'humain, basé sur des évidences suffisantes pour les animaux et sans données ou avec données inadéquates pour les humains), alors que le dibromochlorométhane fait partie du groupe C (cancérigène possible pour l'humain, basé sur une évidence limitée pour les animaux dans l'absence de données pour les humains).

L'exposition totale de la population aux SPD résulte de la somme de trois modes d'exposition :

1. l'ingestion par voie orale,
2. l'absorption cutanée,
3. l'inhalation par voies respiratoires [18].

L'ingestion de THM par voie orale est, bien entendu, la conséquence de la consommation d'eau potable, mais aussi de breuvages fabriqués à partir

d'eau traitée au chlore et de certain produits laitiers [19]. En ce qui a trait à l'absorption cutanée, elle se produit lors de la baignade dans une piscine. En outre, la prise de douches ou de bains chauds (40°C) favorise l'absorption du chloroforme par la peau [20]. Quant à l'inhalation par voies respiratoires, les THM étant une composante volatile de l'eau potable désinfectée au chlore, ils sont présents dans l'air. Leur présence à l'intérieur des maisons est due à l'évaporation de l'eau chaude chlorée (douches, bains, lavage de vaisselle et de vêtements). Les THM sont aussi associés à l'usage de détergents et de blanchissants contenant du chlore. D'autres produits de consommation peuvent contenir du chloroforme tels que des détachants, du liquide correcteur, des assouplissants pour vêtements, des insecticides et des pesticides. De plus, les humidificateurs, lorsque remplis avec de l'eau chlorée, sont susceptibles d'émettre beaucoup de chloroforme pendant la période où ils sont utilisés [19]. Il fut aussi observé que l'air ambiant d'une piscine intérieure contient une grande quantité de chloroforme qui peut être inhalée, ceci étant dû à la chloration répétée de l'eau [19, 20]. L'air extérieur comporte en outre des concentrations de chloroforme qui sont principalement émises par des industries (industries de pâtes et papier, centrales nucléaires, usines de traitement des eaux potables et des eaux usées, industrie de production directe de chloroforme, etc. [19].

Les effets des THM sur la santé ont été identifiés par des études toxicologiques et épidémiologiques. Les études toxicologiques analysent le risque sur les animaux de laboratoire en les exposant à différentes doses d'un produit spécifique. Ces données sont par la suite extrapolées à l'humain, ce qui permet de déterminer une dose associée à un risque non négligeable à la santé humaine. Les études épidémiologiques ont l'avantage, par rapport aux études toxicologiques, d'évaluer le risque associé à l'exposition aux THM à partir d'observations effectuées directement chez l'humain. Elles évaluent ainsi le risque pour la santé humaine découlant de l'ingestion de doses réalistes. Elles permettent aussi d'évaluer le risque associé à l'exposition aux quatre THM simultanément.

Des études toxicologiques ont démontré que la présence de THM dans l'eau potable peut causer le cancer chez les animaux en laboratoire. Il a été observé en 1976 que le chloroforme pouvait causer des tumeurs au foie et aux reins chez les souris par voie orale [21]. À des doses plus faibles, le chloroforme induirait des tumeurs aux reins, mais non au foie chez les rats [22]. Le bromodichlorométhane peut causer des tumeurs au gros intestin ainsi que des tumeurs rénales chez les rats et les souris [23]. Le dibromochlorométhane produirait des lésions au foie et aux reins pour une exposition prolongée à doses élevées [24]. Quant au bromoforme, il provoquerait, à fortes doses, des tumeurs au gros intestin chez les rats, mais non aux souris [25].

Plusieurs études épidémiologiques ont relié le cancer de la vessie avec la consommation d'eau potable chlorée [26,27]. Des observations similaires ont été réalisées concernant le cancer du côlon et le cancer du rectum mais les preuves ne sont pas aussi uniformes que pour le cancer de la vessie [28,29]. Quelques études épidémiologiques ont été réalisées afin d'étudier les effets de l'exposition aux THM sur la reproduction et le développement. Jusqu'à récemment, les preuves de ces effets étaient minces. Néanmoins, quelques chercheurs ont identifié un lien entre l'exposition aux THM et les avortements spontanés [30,31]. Toutefois, il semble que le risque relatif de fausses couches chez les femmes exposées à des concentrations plus fortes de THM était légèrement accru, mais il n'était pas significatif sur le plan statistique. Une étude plus récente [32] a mis en évidence un risque accru de mortalité suite à l'exposition aux THM et plus spécifiquement au bromodichlorométhane. Une autre étude a identifié de faibles relations entre l'exposition aux sous-produits de la chloration pendant la grossesse et les accouchements prématurés, ainsi que des liens plus forts avec les faibles poids à la naissance, les retards de croissance, les malformations, etc. [33].

Concernant les AHA, des études toxicologiques ont démontré que leur présence dans l'eau potable pouvait causer des tumeurs au foie chez des animaux de laboratoire [34,35].

Compte tenu de la méthodologie utilisée, il y a plusieurs différences entre les données relatives aux études toxicologiques et celles reliées aux études épidémiologiques. Quelle que soit la méthode pour déterminer les risques associés aux SPD, ceux-ci sont relativement faibles mais étant donné la population importante exposée à l'eau chlorée, il n'en demeure pas moins que leurs effets sur la santé ne sont pas négligeables.

#### AI.1.4. Analyse des SPD dans les eaux du barrage de Keddara.

##### Introduction

L'alimentation en eau potable de la ville d'Alger se fait en partie à partir de l'usine d'eau potable de Boudouaou alimenté par le barrage de Keddara d'une capacité de 150 Millions de mètres cube.

L'usine d'eau potable, d'un débit maximum de  $6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , est constituée d'une chaîne de traitement classique à savoir une pré-chloration, une coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, une décantation (superpulsator), une filtration rapide sur sable ( $5 \text{ à } 10 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ ) et d'une désinfection au chlore.

Les résultats du suivi de la chaîne de traitement (Tableau AI.1) montrent, malgré le traitement effectué, que les teneurs en COT restent importantes et contribuent de façon importante à la formation de trihalométhane (THM).

Tableau AI.1. Suivi de la chaîne de traitement des eaux de barrage de Boudouaou.

	Composés	Eau brute	Eau décantée	Eau filtrée	Eau traitée après désinfection
Mars 1995	COT ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	2,64	--	2,37	1,87
	$\text{CHCl}_3$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	23,1	20,50	78,40
	$\text{CHCl}_2$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	26,7	20,10	70,80
	$\text{CHClBr}_2$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	39,2	30,80	102,60
	$\text{CHBr}_3$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	5,0	4,60	9,60
	T.H.M ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	94,0	76,00	261,40
Avril 1995	COT ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1,72	1,48	1,37	1,34
	$\text{CHCl}_3$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	40,4	39,40	143,50
	$\text{CHCl}_2$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	28,1	25,80	79,90
	$\text{CHClBr}_2$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	40,8	39,50	89,60
	$\text{CHBr}_3$ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	8,7	8,90	14,70
	T.H.M ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	n.d.	118,0	113,60	327,7

### Caractérisation des T.H.M

La caractérisation des trihalométhanes (T.H.M) et la détermination de leur concentration dans les eaux traitées du barrage de Keddara a été effectuée dans notre laboratoire par [36] avec le concours de l'entreprise de production et de distribution des eaux d'Alger (E.P.E.AL).

L'analyse des T.H.M, effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons et confirmé par spectrométrie de masse, a révélé la présence des quatre T.H.M dans les eaux traitées, à savoir :

- Le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ),
- Le dichlorobromométhane ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ),
- Le dibromochlorométhane ( $\text{CHClBr}_2$ ),
- Le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ).

La concentration des T.H.M (Tableau AII.2) dans les eaux traitées du barrage de Keddara varie de 68,97 à 312,56  $\mu\text{g.L}^{-1}$  avec une moyenne de 172,85  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dépassant largement la norme de 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Tableau AII.2. Teneurs en T.H.M des eaux traitées du barrage de Keddara (juillet 1993 à juillet 1994).

Composés ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Minimum	Maximum	Moyenne
$\text{CHCl}_3$	20,83	62,16	36,74
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	19,33	76,77	45,10
$\text{CHClBr}_2$	25,94	145,83	77,09
$\text{CHBr}_3$	2,87	27,8	13,92
T.H.M	68,97	312,56	172,85

La distribution des espèces de T.H.M dans les eaux traitées du barrage de Keddara a montré la présence significative des T.H.M bromés ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), notamment le dibromochlorométhane qu'on retrouve aux plus fortes concentrations.

Cette distribution particulière a été confirmée par l'analyse des ions bromures dans les eaux du barrage. Cette analyse a révélé des concentrations variant de 90 à 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Cette distribution particulière est due, d'une part, aux incursions d'eau de mer et à l'agent désinfectant lui-même qui peut contenir des ions bromures [37], d'autre part.

### ***Évolution de la concentration en T.H.M des eaux traitées (barrage de Keddara)***

Le suivi de la concentration en T.H.M a été effectué pendant une année (de juillet 1993 à juillet 1994) sur des eaux traitées du barrage de Keddara (Tableau AI.3).

On observe que les concentrations en THM sont importantes durant les mois de novembre, décembre, et janvier correspondant à la période des pluies apportant par lessivage, la MON pédogénique (origine des sols) et présentant une grande réactivité avec le chlore de part ces caractéristiques. Durant la période allant de février à avril on remarque une baisse des teneurs en THM due essentiellement à la sédimentation au sein du barrage de la MON pédogénique. A partir du mois de mai et jusqu'en septembre on assiste à une remontée des teneurs en THM due, d'une part, à l'augmentation des températures pendant cette saison chaude et d'autre part, à l'origine plutôt aquagénique des MON. En effet, durant cette période d'été, on assiste à une croissance importante des algues (boom algal) dans le barrage qui génèrent de la MON aquagénique précurseurs de THM dans l'eau brute.

Tableau AI.3: Variation des teneurs en T.H.M présents dans les eaux du barrage de Keddara en fonction du temps.

Composés ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Juill. 1993	Août 93	Sep. 93	Nov. 93	Dec. 93	Jan. 94	Fév. 94	Mars 94	Avril 94	Mai 94	Juin 94	Juill. 94	THM Moy.
CHCl <sub>3</sub>	34.1	21.2	37.2	36.2	51.8	61.2	21.6	26.3	20.8	45.1	35.0	49.6	36.7
CHCl <sub>2</sub> Br	56.7	35.5	50.3	69.6	76.8	76.8	19.3	19.3	19.7	35.0	33.6	45.1	45.1
CHClBr <sub>2</sub>	106.9	72.6	88.5	139.6	145.3	129.3	25.9	29.7	28.8	49.2	50.0	59.4	77.1
CHBr <sub>3</sub>	16.7	12.5	17.0	24.8	27.8	21.9	2.9	3.8	6.3	11.0	10.6	11.9	13.9
T.H.M	214.4	141.8	193.0	270.2	301.7	289.2	69.7	79.1	75.6	140.3	129.2	166.0	172.8

### **Conclusion**

Il existe deux objectifs distincts dans le contrôle de la contamination microbiologique dans le traitement de l'eau. Le premier consiste à inactiver les pathogènes présents dans l'eau brute, le second consiste à prévenir la

recontamination de l'eau traitée durant son séjour dans le réseau de distribution avant la consommation.

La désinfection par le chlore permet d'atteindre ces deux objectifs par sa grande efficacité à détruire les pathogènes en plus d'assurer un résiduel dans le réseau de distribution. Cependant, il y a inévitablement formation de SPD. Les gestionnaires de l'approvisionnement en eau potable sont donc face à un enjeu de taille. Il s'agit, pour eux, de trouver un équilibre entre distribuer une eau potable exempte de micro-organismes et, simultanément, minimiser la formation de SPD. Ce dilemme peut être schématisé par la figure AI.1 suivante où le point d'intersection indique la meilleure situation à atteindre.

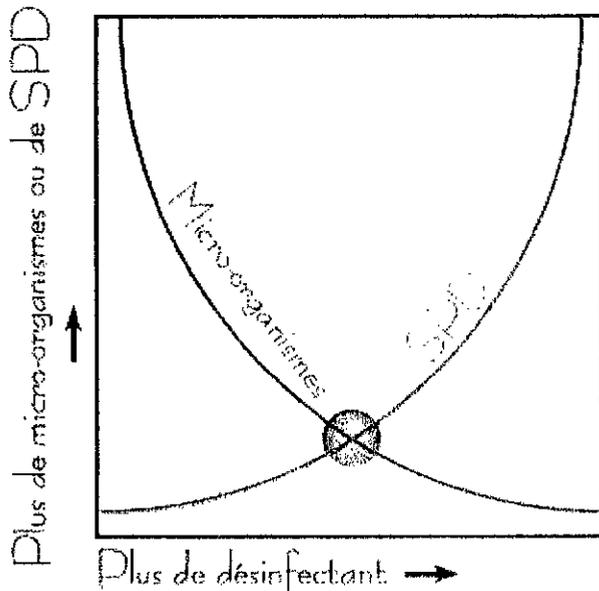


Figure AI.1. Évolution des SPD et des micro-organismes en fonction de la dose de chlore.

Il est important de noter que l'objectif de minimiser la génération de SPD ne doit en aucun cas nuire à la réalisation de l'objectif de distribuer une eau exempte de pathogènes. Il est, en effet, primordial que l'eau traitée soit toujours potable d'un point de vue microbiologique.

Certaines pistes de solutions sont envisageables afin de réduire les concentrations de THM générées dans les réseaux de distribution sans

l'ozone requiert de toute façon une chloration finale qui assure un résiduel dans le réseau.

Enfin, La filtration sur charbon activé granulaire (CAG) est une solution qui permet de réduire la MON par adsorption et améliorer la qualité physico-chimique de l'eau traitée ainsi que sa qualité microbiologique.

Cependant, toutes ces stratégies de réduction des THM peuvent avoir des impacts économiques significatifs qui peuvent s'avérer, dans certain cas, trop importants pour être appliquées.

## **AI.2. La matière organique naturelle**

### **AI.2.1. Généralités**

La matière organique naturelle 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. L'analyse du carbone organique total (COT) dans les eaux est le paramètre de quantification de la matière organique naturelle (MON). Le COT se divise en deux grandes classes :

1. Le carbone organique dissous (COD) qui représente la fraction qui passe au travers d'une membrane de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ .
2. Le carbone organique particulaire (COP) qui constitue la fraction retenue sur une telle membrane de 0,45  $\mu\text{m}$ .

Ces dernières années, des travaux ont été développés sur la détermination de la fraction biodégradable du carbone organique dissous. Le COD se partage ainsi en deux fractions, le carbone organique dissous biodégradable (COD<sub>B</sub>) [38-40] et le carbone organique dissous réfractaire (COD<sub>R</sub>).

Les teneurs en carbone organique total (COT) peuvent varier en fonction des eaux naturelles de surface. En général, on estime que 90% du COT est sous forme dissoute tout en sachant que cette répartition est extrêmement variable en fonction du type de milieu aquatique [41].

La fraction majeure en COT est sous forme macromoléculaire ; elle correspond aux substances humiques [42]. Ce terme est le nom générique

que la qualité microbiologique en soit toutefois affectée. Ces pistes de solutions sont les suivantes :

1. Changement de la source d'eau brute,
2. Réduction des précurseurs des THM,
3. Amélioration des stratégies de désinfection.

En premier lieu, envisager de remplacer la source d'eau brute par une autre de meilleure qualité (exemple, eau souterraine) contenant, bien évidemment, moins de précurseurs de THM. Toutefois, compte tenu de la surexploitation des nappes souterraines, cette solution ne peut être retenue pour le grand Alger. C'est plutôt le recourt aux eaux superficielles qui été envisagé. Par ailleurs, les eaux traitées de Keddara sont mélangées avec les eaux souterraines des différents puits de forage de la zone d'Alger avant distribution aux usagers. Ceci peut contribuer à diminuer la concentration des THM dans l'eau qui arrive aux consommateurs.

La deuxième stratégie consiste à réduire les précurseurs des THM en améliorant les traitements physico-chimiques qui précèdent la désinfection. C'est cette stratégie qui a été retenue dans notre étude. Dans ce cadre, un approfondissement de la connaissance structurale des matières organiques naturelles nous est apparu indispensable pour arriver à une optimisation des conditions de traitement au niveau de l'usine. L'approche de la connaissance structurale des matières organiques passe obligatoirement par une étape d'extraction de ces composés du milieu naturelle. En outre, l'aptitude des fractions isolées de la matière organique naturelle à la coagulation-floculation sera examinée afin de réduire au maximum les précurseurs de THM.

Enfin, si la réduction des précurseurs de THM s'avère difficile, il est toutefois possible d'améliorer les stratégies de désinfection en envisageant l'utilisation d'un désinfectant moins problématique comme l'ozone ou le dioxyde de chlore. Une alternative possible est donc de remplacer le chlore par l'ozone. Cependant, l'ozonation est un procédé coûteux dont l'application demande l'emploi de personnel très qualifié. De plus, la désinfection par

désignant la fraction des matières organiques adsorbables sur résines macroporeuses non ioniques XAD-8 à pH acide ( $\text{pH} < 2$ ). Les substances non humiques ou hydrophiles correspondent à la fraction non retenue.

Les substances humiques se divisent en deux groupes [1] :

1. Les acides humiques qui précipitent en milieu acide ( $\text{pH} > 2$ ),
2. Les acides fulviques qui restent en solution à pH acide.

Hormis ces substances humiques, majoritaires du COD des eaux de surface, d'autres composés tels que des acides aminés, des saccharides, des lipides, des acides gras, etc. sont présents dans les eaux naturelles. Pour des concentrations supérieures au  $\text{mg.L}^{-1}$ , on trouve surtout des acides humiques. Dans la gamme de concentration du  $\text{mg.L}^{-1}$  au  $\mu\text{g.L}^{-1}$  sont présents surtout des acides aminés libres, des polysaccharides, des solvants chlorés. Enfin, lorsque la concentration est de l'ordre du  $\text{ng.L}^{-1}$ , on trouve des micro-polluants tels que les pesticides.

### **AI.2.2. Origine**

Les matières organiques naturelles sont essentiellement issues des processus de biodégradation des végétaux et des détritux animaux [42,43]. Elles correspondent aux sous-produits résultants de la décomposition bactérienne des composés biochimiques dérivés d'organismes morts (végétaux ou animaux) ainsi qu'aux composés générés par le métabolisme des organismes vivants. Les caractéristiques de la MON vont donc dépendre de ces précurseurs.

En milieu aquatique, les sources de la MON sont de deux types : la matière organique allochtone ou pédogénique et la matière organique autochtone ou aquagénique [44].

La MON, ayant diverses origines, possède donc des caractéristiques différentes en fonction de la source des matériaux. La MON aquagénique est principalement composée de protéines et de sucres (production de biomasse) et de ce fait, contient une grande proportion de composés azotés [45]. La MON pédogénique, par contre, est plutôt composée de substances

phénoliques (humification de débris végétaux) et les composés azotés sont en faible proportion. Le rapport C/N est un paramètre souvent employé pour déterminer l'origine de la MON. Le rapport C/N moyen de la MON aquagénique est faible (compris entre 8 et 12) et il est relativement fort pour la MON pédogénique (compris entre 14 et 53) [44].

Les proportions en MON pédogénique et aquagénique sont variables et dépendent du milieu aquatique (par exemple rivière ou barrage). En milieu tempéré, par exemple, la matière organique pédogénique est présente en quantité importante.

Alors que la matière organique aquagénique provient directement de la dégradation d'organismes ayant évolué dans le milieu aquatique (algues, bactéries, poissons, etc.), la matière organique pédogénique est formée en milieu terrestre et va être transportée jusqu'au milieu aquatique. Son transfert vers le milieu aquatique peut se faire suivant plusieurs voies :

1. Par les eaux de ruissellements ;
2. Par percolation dans le sol, le sol faisant alors office de filtre physique (porosité) et chimique (adsorption et complexation) sur des phases minérales ou dégradation bactérienne dans le sol ;
3. Par le vent (par exemple les feuilles mortes) ;
4. Enfin, par divers facteurs tels que des glissements de terrain ou des inondation [44,46].

La matière organique pédogénique subit donc de plus fortes transformations que la MON aquagénique.

Beaucoup de paramètres vont donc jouer un rôle sur la nature et la quantité de la MON, notamment :

- Les saisons, la température, l'ensoleillement, le vent, le cycle de reproduction (ex. bloom algal, etc.),
- Le transport : sol (porosité et nature), le relief, le réseau hydrographique, le ruissellement (pluies) [47].

### **AI.2.3. Méthodes d'isolement et de fractionnement de la MON des eaux de surface.**

#### ***Introduction***

De nombreuses procédures expérimentales ont été développées ces dernières décennies pour isoler la matière organique dissoute dans les eaux naturelles et des sols, ceci afin de les analyser et de les caractériser.

Parmi toutes ces techniques, on peut distinguer celles permettant uniquement de concentrer et celles associant la concentration-fractionnement.

La MON n'est présente qu'en faibles concentrations dans les eaux de surface. Ce faible taux de la concentration rend leur caractérisation difficile dans bien des cas, c'est pourquoi beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux procédés de reconcentration de la MON [1,40,48,49].

Les travaux de recherche publiés ces dernières années font principalement mention de deux procédures d'extraction: l'osmose inverse et l'adsorption sur résines macroporeuses non ioniques (type XAD) et ioniques. Si l'efficacité de ces deux techniques offre des rendements d'extraction similaires (de l'ordre de 80 à 90%) sur le paramètre COD, en revanche, elles présentent chacune des avantages et des inconvénients particuliers.

#### ***Concentration de la MON***

Deux techniques sont couramment employées pour concentrer la MON. La première est l'évaporation rotative sous vide [50]. La seconde est l'osmose inverse [51,52]. Ces méthodes nécessitent de très grands volumes d'eau.

Contrairement à l'osmose inverse, la technique d'évaporation rotative concentre tous les constituants de l'eau brute. Ceci peut engendrer de lourdes pertes en matières organiques par coprécipitation de la MON avec les sels minéraux, plus particulièrement lorsque l'eau brute est fortement minéralisée [53].

L'osmose inverse a l'avantage d'être assez rapide et de travailler sur de grands volumes [54]. Ainsi, l'échantillonnage est plus représentatif et la

quantité d'échantillon, après concentration, est suffisamment importante pour effectuer diverses analyses. SERKIZ et PERDUE [51] ont été les premiers à proposer la technique d'osmose inverse pour isoler le COD des eaux de surface. Ils ont utilisé un appareil de terrain d'osmose inverse et ont réussi à concentrer la MON de l'eau de la rivière de Suwannee (USA) avec un rendement de 89 à 90 % par rapport au COD initial. Une évaluation par bilan des masses a permis de montrer que 5 à 7 % du COD passent au travers des membranes et 3 à 5 % sont perdus par volatilisation ou adsorption sur les membranes [51,55]. Par contre, l'osmose inverse concentre les sels conjointement à la MON. La forte proportion en sels retrouvée dans les extraits membranaires, limite les performances des outils analytiques lors de la caractérisation de ces extraits. En effet, l'influence négative des sels dans les fractions de MON a pu être observée au niveau de tous les outils de caractérisation mis en œuvre [56].

L'analyse élémentaire de ces extraits montre une proportion de résidu très élevée (entre 10 et 35 %) rendant impossible le dosage de l'oxygène et ne permettant pas une analyse correcte des autres éléments (C, H, S).

Au niveau de la pyrolyse CG/SM, la forte proportion de sels par rapport à la quantité de carbone se traduit par une diminution de l'intensité des fragments de pyrolyse produits [56].

Concernant la RMN  $^{13}\text{C}$ , les espèces inorganiques et plus particulièrement les espèces carbonatées, interfèrent fortement au niveau de la bande du carbone carboxylique (160-190 ppm) et sont à l'origine d'une augmentation du bruit de fond empêchant la bonne résolution et l'identification des bandes de plus faible intensité.

Il faut relever néanmoins que l'osmose inverse possède l'avantage d'être une technique capable de traiter rapidement de grands volumes d'eau et de plus, facile à mettre en œuvre.

### ***Extraction et fractionnement de la MON***

Il existe de nombreux supports d'extraction et de fractionnement de la MON. On peut citer le charbon actif, l'alumine activée, la silice greffée, etc.

Les plus utilisées restent cependant les résines macroporeuses ioniques et non ioniques. La grande porosité de ces résines macroporeuses favorise la diffusion des molécules de hauts poids moléculaires au sein de leur structure. Il existe une grande variété de résines caractérisées par leurs matrices organiques. Les plus utilisées sont les résines macroporeuses non ioniques type Amberlite (XAD) et les résines ioniques polystyréniques.

*a) Les résines macroporeuses non ioniques*

Les principales résines XAD employées sont les XAD-8 et XAD-4 ; les résines XAD-8 étant légèrement plus polaires que les XAD-4.

La méthode mise au point par THURMAN et MALCOLM [1] pour extraire les substances humiques aquatiques est retenue aujourd'hui par l'« *International Humic substance Society* » comme technique d'extraction modèle. Elle est basée sur l'utilisation des résines XAD-8 à pH acide. Ces substances considérées comme polyacides fortement aromatisés et riches en groupement oxygénés sont retenues sur les résines XAD-8 à pH acide puis éluées à l'aide de la soude 0,1 N. Les matières organiques non retenues sur ces résines sont considérées comme « *substances non humiques ou hydrophiles* ».

Placés en série, les deux types de résines macroporeuses XAD-8 et XAD-4 sont également utilisés dans le but d'augmenter le rendement d'extraction des matières organiques [57,58]. Ainsi, MALCOM et McCARTY [59] estiment extraire 85 % du COD d'une eau de surface de COD initial de 6,7 mg.L<sup>-1</sup>.

*b) Les résines macroporeuses ioniques*

Ces résines sont souvent utilisées pour désioniser des eaux notamment celles d'alimentation de chaudières, de centrales nucléaires ou de systèmes de purification d'eau.

Cette procédure développée par LEENHEER [60] met en jeu, outre la résine XAD-8, une résine macroporeuse échangeuse de cations AG-MP50 et une résine Duolite A7 échangeuse d'anions. Le figure AI.2 représente la montage expérimental utilisé.

Cette procédure conduit à la séparation des solutés organiques en six fractions :

Les fractions adsorbées sur la résine XAD-8 sont :

- Les hydrophobes basiques (HPOB), désorbés à contre-courant avec HCl 0,1 N,
- Les hydrophobes acides (HPOA), désorbés à contre-courant à la soude 0,1 N,
- Les hydrophobes neutres (HPON), extraits en soxhlet avec du méthanol.

Les espèces adsorbées sur résines échangeuse de cations :

- Les hydrophiles basiques (HPIB), élués avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 N. cette fraction est dépourvue de sels et l'excès d'ions ammonium pourra être éliminé par évaporation sous vide, auquel cas les amines volatiles seront perdues.

Les espèces adsorbées sur résine échangeuse d'anions :

- Les hydrophiles acides (HPIA), élués avec du  $\text{NH}_4\text{OH}$  3N en même temps que tous les anions inorganiques et organiques. Ces fractions devront faire l'objet d'une procédure de dessalement.

Les espèces non adsorbées :

- Les hydrophiles neutres (HPIN), pouvant être concentrés par lyophilisation.

Cette technique, lourde à mettre en œuvre, peut conduire à l'obtention d'extraits riches en sels qui nécessiteront d'être dessalés.

Par l'utilisation de cette technique de fractionnement sur des eaux d'origines très différentes, LEENHEER [60] obtint des rendements d'extraction des MON de 100% indiquant qu'une telle méthode permet d'isoler des mélanges de solutés organiques complexes.

AIKEN [61], après fractionnement des MON d'eaux d'origines diverses, obtient également des rendements d'extraction de 100 % (Tableau AI.4).

Tableau AI.4. Distribution du COD de quelques eaux américaines [61].

Source	COD mg.L <sup>-1</sup>	Substances Hydrophobes				Substances hydrophiles			
		acides	basiques	neutres	Total	acides	basiques	neutres	Total
Lac Black (Caroline du Nord)	8,3	41	1	19	62	8	31	0	39
Rivière Ohio (Cincinnati)	3,7	32	0	25	57	36	7	0	43
Rivière Missouri (Sioux city)	3,4	19	22	0	41	51	8	0	59
Rivière Suwannee (Géorgie)	38.2	42	1	2	45	50	3	1	54

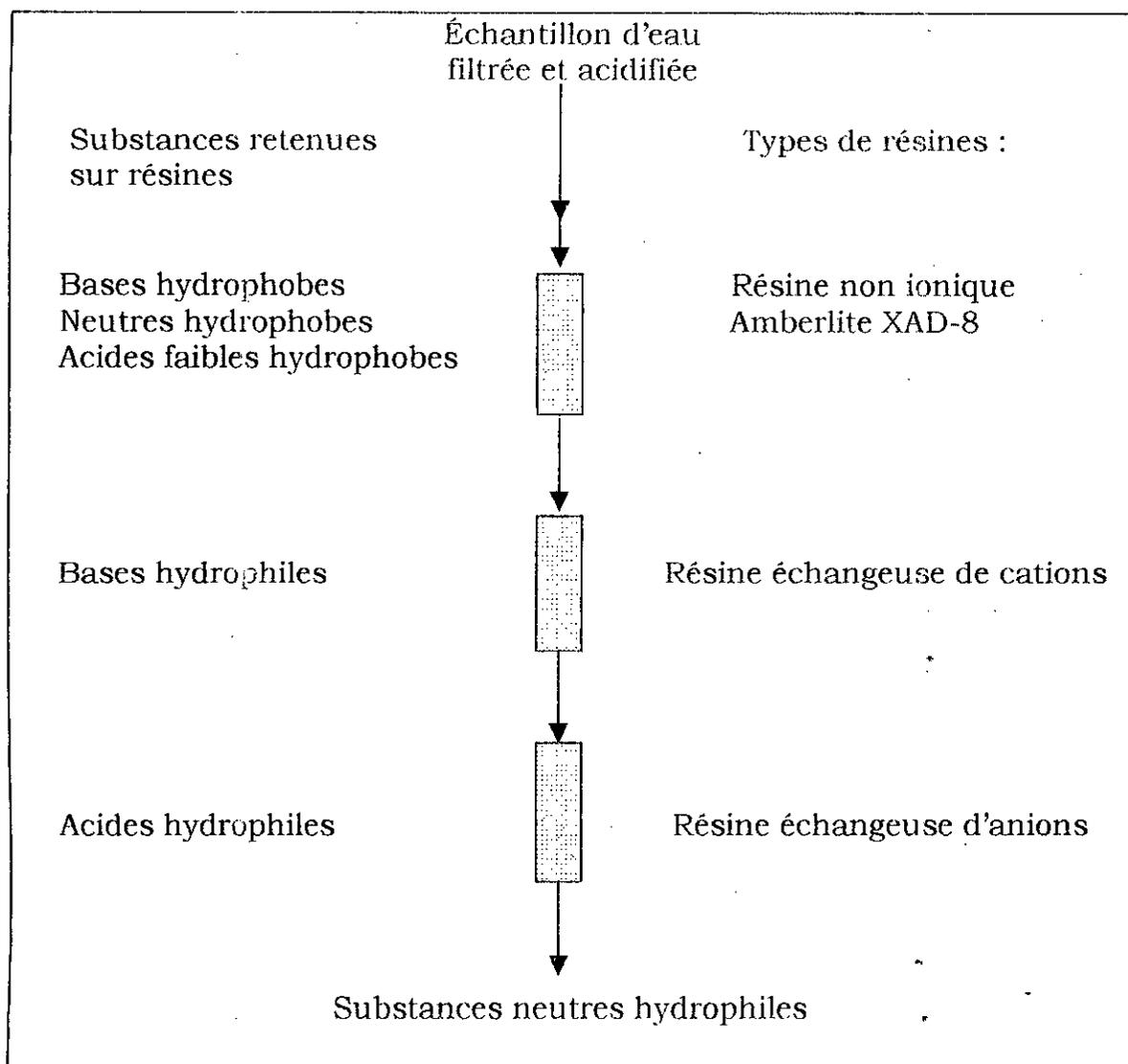


Figure AI.2. Procédé de fractionnement de la MON développé par LEENHEER[60].

## Conclusion

L'osmose inverse montre une grande capacité à concentrer les MON et conduit à des rendements compris entre 60 et 90 %. Comparativement, les rendements d'extraction obtenus par la technique des résines XAD sont compris entre 60 à 80 %. L'inconvénient de l'osmose inverse lors de la concentration des MON est la concentration simultanée des espèces inorganiques, éléments gênant pour la caractérisation des fractions isolées. Les résines XAD n'ayant pas la propriété de retenir les sels, permettent l'obtention d'extraits d'une grande pureté. Ces deux techniques sont complémentaires. En effet, l'osmose inverse permet de concentrer rapidement la MON (gain important en temps) et le concentrat ainsi obtenu, riche en sels, peut être dessaler sur résines macroporeuses XAD. Pour l'extraction de la MON des eaux de barrage de Keddara la technique des résines XAD-8 et XAD-4 est retenue.

## AI.3. Les résines macroporeuses non ioniques

### AI.3.1. Caractéristiques et efficacité d'adsorption

Les résines Amberlite XAD (Rohm et Hass) sont des billes dures et insolubles à base de polymères macroporeux non chargés. Les caractéristiques des principales résines XAD sont présentées dans le tableau AI.5.

Tableau AI.5. Caractéristiques des principales résines XAD (d'après AIKEN *et al.*, ; TOUZART et MATIGNON[62,63]).

Résine	Nature chimique	Polarité	Diamètre moyen des pores (Å)	Porosité (volume %)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Granulométrie (mesh)
XAD-1	Styrène	apolaire	200	-	100	-
XAD-2	Divinyl		90	42	330	20-50
XAD-4	benzène		50	51	750	60-80
XAD-7	ester	Légèrement polaire	80	55	450	20-50
XAD-8	acrylique		250	52	140	25-50

Parmi ces résines, il faut distinguer celles présentant une structure de type styrène divinyl benzène (aromatique, XAD-1, 2 et 4) considérées comme apolaire de celles de nature acrylique (non aromatique, XAD-7 et 8) affichant

une légère polarité. AIKEN *et al.*, [64] précisent que les résines ester acrylique, plus hydrophiles, possèdent une capacité d'échange de cations mesurables, de l'ordre de 10 à 65 micro équivalents par gramme de résine.

L'efficacité d'adsorption des résines dépend de plusieurs facteurs dont la surface des pores, la taille des pores (diamètre), la structure chimique de la résine et sa polarité.

Les résines les plus couramment utilisés sont les résines XAD-2, XAD-4, et XAD-8. Le facteur de capacité  $k' = \frac{\text{Masse composé sur la résine}}{\text{Masse composé dans la phase mobile}}$  d'une résine donnée vis-à-vis d'un composé de faible masse moléculaire, dépend de nombreux facteurs dont le débit de percolation et le pH.

Selon THURMAN *et al.* [65], les valeurs de  $k'$  chutent au-delà d'un débit de  $20V/V_r/h$ . Elles sont considérablement réduites lorsque les composés sont sous forme ionisée.  $V$  et  $V_r$  étant respectivement le volume d'eau filtré et le volume de la résine

De plus, MALCOLM *et al.*, [66], THURMAN *et al.*, [65], AIKEN *et al.*, [64] ont montré qu'il existait une relation inversement proportionnelle entre le logarithme du facteur de capacité  $k'$  et le logarithme de la solubilité de divers composés simples de nature aliphatique, aromatique et cyclique et de masse moléculaire inférieure à 500 daltons, avec un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) compris entre 0,80 et 0,97 en fonction des résines. Cette relation permet de prédire l'efficacité d'une résine vis-à-vis d'un soluté organique en utilisant seulement la solubilité du composé.

Les facteurs de capacité de quelques composés étudiés par AIKEN *et al.*, [64] pour les résines XAD-2, XAD-4, XAD-8 sont présentés dans le tableau AI-6.

A l'appui de cette comparaison, AIKEN *et al.*, [64] concluent que la résine XAD-8 présente une capacité d'adsorption significativement plus grande que la résine XAD-4 ou la résine XAD-2 vis-à-vis des composés de masse moléculaire élevée.

Ces données confirment les travaux antérieurs de ces mêmes auteurs [62] qui soulignent que l'équilibre d'adsorption de composés de masse

moléculaire élevée est plus rapidement atteint avec la résine XAD-8 qu'avec la résine XAD-4 à cause des phénomènes d'exclusion par la taille.

Pour les grosses molécules, la diffusion inter particulaire serait le facteur limitant.

A l'inverse, la résine XAD-4 présente, elle, une capacité d'adsorption significativement plus importante que les deux autres résines vis-à-vis des composés de faible masse moléculaire à caractère polaire.

Tableau AI.6. Facteur de capacité de quelques composés organiques sur résines XAD (d'après AIKEN *et al.*, [64]).

Composés	Facteur de capacité $k'$		
	XAD-2	XAD-4	XAD-8
<b>Faible masse moléculaire</b>			
Aniline	157	684	126
Acide benzoïque	450	1700	488
Acide caproïque	775	1963	377
Phénol	109	720	245
Acide valérique	215	756	125
Acide butyrique	-	196	39
<b>Masse moléculaire élevée</b>			
Acide polyacrylique MM : 2000	580	735	945
Acide polyacrylique MM : 5000	475	175	1500
Acide polyacrylique MM : 90.000	30	0	350

### AI.3.2. Fractionnement des MON sur résines XAD-8

En 1979, AIKEN [62] et ses collaborateurs montrent que la résine XAD-8 possède une meilleure capacité d'adsorption vis-à-vis des substances humiques par rapport aux résines XAD-4 ou XAD-2. Ces mêmes auteurs indiquent également que le rendement de désorption (élution) est meilleur pour la résine XAD-8 du fait des phénomènes d'interactions (interactions  $\pi$ - $\pi$  entre le cycle aromatique et la structure de la résine) entraînant des phénomènes d'adsorption irréversibles sur les résines XAD-4 et XAD-2. Le rendement d'élution ne dépasse pas respectivement 70 et 75 %.

Le terme « substances humiques » communément utilisé pour désigner les matières organiques dissoutes à l'origine de la couleur des eaux, trouve une

définition plus adéquate au travers de cette notion de facteur de capacité  $k'$  vis-à-vis de la résine XAD-8, bien évidemment dans des conditions expérimentales parfaitement établies.

THURMAN et MALCOLM [1] définissent, en 1981, les substances humiques comme étant la fraction du COD adsorbée sur résine XAD-8 à pH 2 et désorbée par la soude 0,1 N. Cette fraction adsorbée dans des conditions qui vérifient la rétention à 50% d'un composé présentant un facteur de capacité  $k'$  égal à 100. Les volumes de résine et d'eau à filtrer sont alors définis selon l'équation suivante :

$$V_{EL} = V_0(1 + k') \quad \text{Éq. AI.1}$$

Avec,

$V_{EL}$  : volume de l'échantillon aqueux (L).

$V_0$  : volume mort de la colonne de résines (L) (60% du volume du lit)

$k'$  : facteur de capacité.

Les conditions d'utilisation des résines XAD reposent sur le mécanisme suivant : la partie hydrophobe des substances humiques s'adsorbe par des liaisons de faible énergie à pH acide. A ce pH, les fonctions carboxyles sont protonées. A pH basique, l'ionisation de ces fonctions entraîne une diminution du coefficient de distribution (concentration sur la résine/ concentration dans le liquide) puis une désorption des substances humiques.

Pour ces conditions opératoires, la fraction du COD non adsorbée sur résine XAD-8 a été désignée « *substances non humiques* ».

Par analogie aux travaux réalisés sur les molécules modèles :

- **Les substances humiques** ont ainsi été définies comme des matières **hydrophobes ou apolaires**,
- **Les substances non humiques** comme **hydrophiles et polaires**.

Cette distinction hydrophobe/hydrophile purement expérimentale repose néanmoins sur un critère de solubilité.

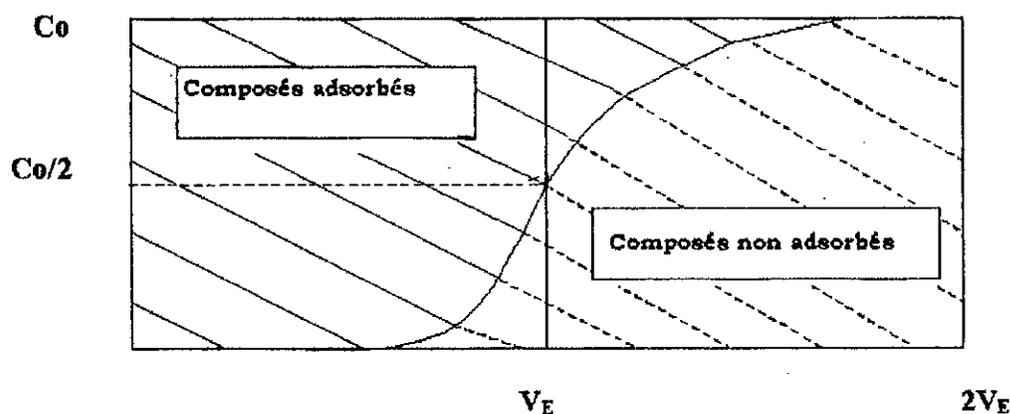
La grande solubilité des substances humiques dans l'eau leur confère malgré tout un caractère hydrophile marqué, l'utilisation du terme hydrophobe peut être jugée comme un abus de langage.

Certains préfèrent aujourd'hui utiliser des termes comparatifs du style « **les substances humiques sont moins polaires que les substances non humiques** ».

LEENHEER [60] définit :

- *les composés hydrophobes* comme la fraction s'adsorbant à plus de 50% sur la résine XAD-8 pour un rapport volume de résine/volume eau à filtrer donné,
- *les composés hydrophiles* comme la fraction non retenue sur la résine XAD-8 à plus de 50 % dans les mêmes conditions expérimentales.

La figure AI.3 représente la courbe de percée d'un composé organique hypothétique dans l'effluent d'une colonne de résine XAD-8. L'intégration de l'aire correspondant aux composés hydrophobes (adsorbés sur résine XAD-8) conduit à une valeur identique à celle de l'aire intégrée correspondant aux composés hydrophiles (non retenus sur résine XAD-8) lorsque le volume filtré est égale à  $2V_E$ .



$C_0$  : concentration initiale

$2V_E$  : volume filtré lorsque 50 % du composé sont retenus et 50 % ne sont pas retenus sur la résine XAD-8

Figure AI.3. Courbe de percée d'un composé organique hypothétique dans l'effluent d'une colonne de résine XAD-8 [60].

La relation utilisée par LEENHEER [60] pour isoler les substances humiques des eaux naturelles est donc sensiblement différente de celle utilisée par THURMAN et MALCOLM [1], puisque ces derniers s'arrêtent au paramètre  $V_E$ . Ce dernier est défini comme suit pour le résine XAD8:

Le volume d'échantillon  $V_E$  le volume filtré correspondant à la fuite du composé c'est à dire lorsque  $(C=0,5C_0)$ . Il est exprimé par la relation suivante :

$$V_E = V_0(1+k') \quad \text{Éq. A1.2}$$

Avec,

$V_0$  : volume mort de la résine

$k'$  : masse de composé sur la résine/masse de composé dans la phase mobile.

Parce que  $V_E$  ne correspond pas exactement à 50 % de rétention du composé sur la résine, un nouveau paramètre  $V_{0,5r}$  est défini par la relation :

$$V_{0,5r} = 2V_E$$

La séparation hydrophobe/hydrophile répondant au facteur de capacité  $k'_{0,5r}$  dit de coupure, égale à 50 pour un composé retenu à 50% sur la résine XAD-8 et élué à 50 % de cette résine, est définie par la relation :

$$V_{0,5r} = 2V_0(1+k'_{0,5r}) \quad \text{Éq. A1.3}$$

Avec,

$V_{0,5r}$  : volume de l'échantillon pour lequel un composé présentant un

$k'_{0,5r} = 50$  est retenu à 50 % sur la colonne de résine.

$k'_{0,5r}$  : facteur de capacité d'un composé retenu à 50 % au point de rupture hydrophobe/hydrophile. A ce point  $k'_{0,5r} = 50$

Dans leurs récentes publications MALCOLM [67], d'une part, et MALCOLM et MCCARTHY [59], d'autre part, soulignent que le rendement

d'extraction des substances humiques peut être optimisé en considérant l'équation suivante :

$$V_E = V_0(1 + k'_{0,5}) \quad \text{Éq. AI.4}$$

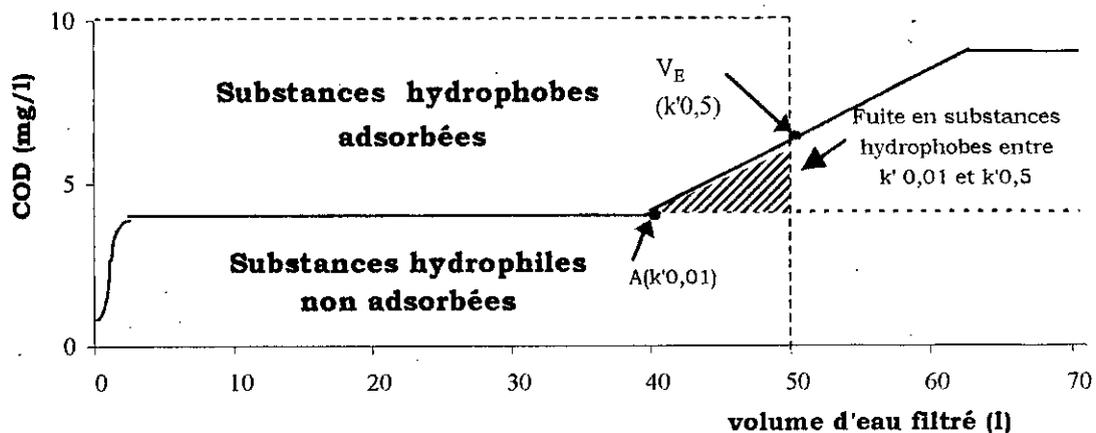
Avec,

$V_E$  : volume d'échantillon aqueux (L) filtré pour un  $k'_{0,5} = 50$ ,

$V_0$  : volume mort de la colonne de résine avec  $V_0 = 0,6V_r$  ( $V_r$  : volume de résine).

$k'_{0,5}$  : facteur de capacité qui est fonction de la masse de soluté adsorbé sur résine XAD-8 / masse de soluté dissous dans l'eau.

La figure AI.4 présente le tracé reconstitué de la fuite en COD attendue lors de la filtration à pH acide d'une eau naturelle contenant  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  COD sur résine XAD-8.



$k'_{0,5}$  : fuite du soluté de la colonne pour un volume  $V_E$  filtré, correspondant à une augmentation de la fuite permanente en COD équivalent à 50% de la concentration en substances hydrophobes adsorbées. A ce point correspond un  $k'$  égal à 50.

$k'_{0,01}$  : traduit le seuil de détection de la fuite en substances hydrophobes.

Figure AI.4 : Courbe de percée idéale du COD sur résine XAD-8 pour une eau naturelle de  $\text{COD} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  [66].

polarité, c'est-à-dire de masses moléculaires plus faibles que celles des substances humiques [64].

AIKEN *et al.*, [64] ont donné une définition opérationnelle des fractions acides hydrophobes (HPOA) et hydrophile (HPIA) présentée dans le tableau AI.7.

Tableau AI.7. Définition opérationnelles des fractions organiques acides du COD extraites sur résines XAD-8 et XAD-4 (d'après AIKEN *et al.*, [64]).

Fraction HPOA	Portion du COD qui s'adsorbe sur une colonne XAD-8 à pH2 avec un $k' = 50$ et éluée à pH=13. Cette fraction peut contenir des acides carboxyliques aliphatiques de 5 à 9 carbones, 1 à 2 acides carboxyliques aromatiques, 1 à 2 noyaux phénols et des substances humiques aquatiques.
Fraction HPIA	Portion du COD contenue dans l'effluent de la résine XAD-8 à pH2 et qui s'adsorbe sur résine XAD-4 avec un $k' = 50$ , et éluée à pH13. Cette fraction peut contenir des acides organiques polyfonctionnels et des acides aliphatiques avec 5 ou plus atomes de carbone.

L'efficacité de l'utilisation des résines XAD-8 et XAD-4 en série pour l'extraction des MON d'eaux de surface et souterraine est présentée dans le tableau AI.8 au travers de données obtenues par AIKEN [61] et MARTIN-MOUSSET *et al.*, [70].

Lors de la mise en œuvre d'une telle procédure d'extraction, MALCOLM et McCARTHY [59] précisent la nécessité de stopper la filtration de l'eau sur la résine XAD-8 pour un volume équivalent à l'apparition de la fuite en substances hydrophobes ( $k'_{0,01}$ ).

Tableau AI.8. Fractionnement du COD issu de milieux aquatiques variés par résines XAD-8/XAD-4 en série.

Source	COD (Mg.L <sup>-1</sup> )	Acides hydrophobes (%)	Acides hydrophiles (%)	Références
Rivière Yakima	1,6	26	8	AIKEN [61]
Bemidji Minn*	16	42	22	
Rivière Suwannee	58	58	25	
Rivière Charente	2,8	50	27	MARTIN <i>et al.</i> , [70]
Rivière Mayenne	4,2	48	27	
Chamboux (retenue)	7,8	51	28	

\*eau souterraine contaminée, riche en composés organiques issus de la biodégradation microbiologique des sols

Dans ces conditions, la fuite en substances hydrophobes (Figure AI.4) ne représente que 5% du COD pour un  $k'_{0,5}$  égal à 50 selon MALCOLM et McCARTHY [59].

Bien que les conditions expérimentales soient différentes, les études réalisées montrent que les substances humiques représentent 50 à 60 % du COD des eaux de surface.

Les substances humiques peuvent être scindées en acides humiques et acides fulviques. Cette séparation arbitraire, d'ordre purement opératoire, est obtenue par précipitation des acides humiques à pH 1, la fraction soluble à ce pH représentant les acides fulviques [68].

Ces derniers constituent l'essentiel des substances humiques, soit 40-45% du COD, les acides humiques ne constituant que 5-10% du COD [68].

Notons enfin, que la fraction des substances hydrophobes non éluables par la soude 0,1 N peut être extraite de la résine XAD-8 par le méthanol ou l'acétonitrile. Cette fraction est appelée hydrophobe neutre [1].

### **AI.3.3. Fractionnement des MON par couplage des résines XAD-8 et XAD-4**

La technique d'extraction développée par THURMAN et MALCOLM [1] a été à l'origine de la mise au point de la filtration successive sur résines XAD-8 et XAD-4 [59, 58, 64].

Le taux de récupération total des MON est accru de 20 à 30 % lors de l'association des résines XAD4 et XAD8, atteignant ainsi un taux de récupération de 80 à 85 % [59]. Ainsi, la résine XAD-4 a pu, dans ces conditions adsorbé environ 85 à 90 % des molécules de faibles masse moléculaire [69].

La fraction non retenue sur résine XAD-8 et adsorbée sur résine XAD-4 a connu une dénomination variée suivant les auteurs. Appelée "acides hydrophiles" [1, 59, 60, 64], elle a également été dénommée "acides XAD-4" [67], ou encore « synfulvic acids ». Les acides hydrophiles représentent 20 à 30 % du COD et regroupent des composés organiques de plus grande

Il apparaît que 30 à 83 % du COD en fonction de l'origine de l'eau ont pu être extraits par cette technique, la fraction hydrophile englobant 8 à 28 % du COD.

#### **AI.4. Caractérisation des matières organiques naturelles**

##### **AI.4.1. Absorbance UV-visible**

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois dans le visible et dans l'UV, sans présenter de bandes caractéristiques d'adsorption. On observe une augmentation progressive de l'absorbance avec la diminution de la longueur d'onde.

Généralement, quelle que soit la longueur d'onde choisie, l'intensité de la réponse suit l'ordre suivant :

**acide humique (AH) > acide fulvique (AF) > acide hydrophile (Ahy)**

L'intensité de la coloration brunâtre, typique de la matière organique, est ainsi plus marquée pour les acides humiques que pour les acides fulviques et les acides hydrophiles. L'utilisation de l'absorbance reste néanmoins un outil intéressant. L'analyse conduite à une longueur d'onde de 254 nm permet d'apprécier la teneur en insaturations et en particulier la teneur en sites aromatiques des structures organiques [71,72].

Afin de comparer le degré d'aromaticité des structures organiques complexes, la communauté scientifique concernée a adopté l'emploi d'un critère analytique exprimé en  $cm^{-1}/mgC$  traduisant l'absorbance de la solution étudiée pour un trajet optique de un centimètre rapportée à l'unité de carbone organique dissous. Le résultat obtenu est appelé absorbance UV relative ou absorbance UV spécifique.

##### **AI.4.2. Analyse élémentaire**

Les données bibliographiques sur l'analyse élémentaire de fractions obtenues par la technique d'extraction utilisant les résines XAD à partir d'eaux de surface de diverses provenances donnent des valeurs de pourcentages massiques dont la répartition entre les différents éléments dosés est la suivante :

- 36 à 57 % en carbone ;
- 3 à 6 % en hydrogène ;
- 30 à 46 % en oxygène ;
- 0,5 à 6 % en azote ;
- et 0,2 à 5 % en soufre.

Peu de différences ont été relevées entre les acides fulviques et humiques de même origine, si ce n'est une teneur plus forte en azote pour les derniers. Les données publiées récemment par quelques auteurs (Tableau AI.9) montrent que les acides hydrophiles contiennent moins de carbone et plus d'oxygène que les acides humiques et fulviques correspondants. Par contre, la teneur en azote de l'acide hydrophile est du même ordre de grandeur que celles des acides humiques.

Tableau AI.9. Analyse élémentaire de fractions XAD isolées à partir d'eaux d'origine diverses.

Source	Fraction	C %	H %	O %	N %	S %	Résidu %	Références
Rivière Suwanne	AF	54,65	3,71	39,28	0,47	0,50	0,95	THURMAN et MALCOM[1]
	AH	57,24	3,94	39,13	1,08	0,63	0,56	
Rivière Yakima	AF	56,10	4,95	35,50	2,20	0,97	1,10	AIKEN <i>et al.</i> , [64]
	AHy	50,50	4,40	40,60	3,00	1,20	3,90	
Lac Skervatjern	AH	55,79	3,58	36,99	0,99	0,32	1,18	MALCOM <i>et al.</i> , [69]
	AF	54,23	3,96	39,36	0,56	0,24	0,33	
	AHy	50,25	4,00	43,82	0,97	0,51	0,85	
Rivière Mayenne	AH	50,10	5,00	38,20	2,10	1,10	-	MARTIN, [49]
	AF	48,60	5,20	41,30	2,70	2,10	-	
	AHy	42,40	4,90	46,70	3,20	1,70	-	

Parmi ces données, certaines ont été associées à d'autres données de la littérature en vue d'établir une moyenne des pourcentages massiques de chacun des éléments permettant de caractériser d'une façon générale les acides humiques, fulviques et hydrophiles. Les résultats sont présentés dans le tableau AI.10.

Tableau AI.10. Analyse élémentaire moyenne des fractions humiques, fulviques et hydrophiles extraites d'eaux d'origine diverse. (d'après RECKHOW *et al.*, [73] ; MALCOM *et al.*, [69], MARTIN [49] ; AIKEN et DEBROUX, données non publiées).

		C %	H %	N %	O %	S %	Résidu %	n
Acides Humiques	Moyenne	51,9	4,65	2,5	36,5	1,4	3,9	
	Ecart-type	±4,9	±0,7	±1,3	±2,7	±0,8	±3,1	22
	Max.	58,3	5,6	5,8	41,3	3,2	12,0	(S :17)
	Min.	37,8	3,4	1,08	30,1	0,3	0,1	(Résidu :21)
Acides Fulviques	Moyenne	52,0	4,8	1,3	38,5	1,2	1,9	
	Ecart-type	±3,1	±0,6	±0,5	±2,2	±1,0	±2,6	35
	Max.	62,3	6,6	2,5	41,3	5,1	9,5	(S :23)
	Min.	45,7	3,5	0,4	29,1	0,2	0,05	(Résidu :26)
Acides Hydrophiles	Moyenne	45,1	4,4	2,3	42,7	1,4	3,4	
	Ecart-type	±4,6	±0,5	±0,8	±2,2	±0,8	±2,0	16
	Max.	49,9	5,6	3,6	45,8	3,0	6,2	(S:15)
	Min.	35,6	3,2	0,9	36,9	0,4	0,2	(Résidu :12)

(n : nombre de données)

Les faibles écarts-types indiquent le caractère homogène de ces fractions dû à la sélectivité des résines. En revanche, les valeurs minimales et maximales reflètent les différences importantes du pourcentage de chacun des éléments d'une source à une autre. La teneur en sels inorganiques d'une eau naturelle étant de 10 à 100 fois supérieure à la concentration en matière organique de cette même eau. Le pourcentage de résidu obtenu dépend de la procédure d'extraction utilisée. Il est important que le pourcentage n'excède pas 5% afin de ne pas fausser l'analyse élémentaire totale par une sous-estimation du pourcentage des différents éléments. D'après THURMAN [42], des expériences ont montré, malgré plusieurs rinçages au cours de la procédure d'extraction sur résines, que les acides humiques peuvent contenir entre 2 à 5% de résidu sec, probablement composé d'éléments liés de façon covalente aux matières organiques.

#### AI.4.3. Infra rouge (IR)

Cette méthode spectrale basée sur la détection des vibrations des molécules (rotation, étirement) permet la détection qualitative des groupements fonctionnels de la matière organique naturelle.

Quatre bandes principales peuvent être attribuées aux structures prédominantes de la MON [74] à savoir :

- 3400  $\text{cm}^{-1}$  (groupement hydroxyle) ;
- 2900  $\text{cm}^{-1}$  (groupement aliphatique) ;
- 1720  $\text{cm}^{-1}$  (groupement carboxyle) ;
- et 1280-1030  $\text{cm}^{-1}$  (groupement C-O, ester, éther).

L'interprétation détaillée des spectres de la MON proposée par LEENHEER [74] tient compte aussi bien des composés organiques que des sels inorganiques à l'origine d'interférences (Tableau AI.11). Toujours d'après ce dernier auteur, malgré une extraction sur résine XAD, les extraits, notamment l'acide humique, peuvent contenir des argiles et/ou de la silice.

Tableau AI.11. Fréquence des bandes IR des structures constituant les extraits de la Matière organique naturelle (d'après LEENHEER [74]).

Structure	fréquences des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Structure	fréquences des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )
Silice	470	COO-Na <sup>+</sup> -COOH	1404
Phosphate	503	CH (hydrocarbure)	1440
Argile	536	Amide 2	1540-1550
Sulfate	610	COO <sup>-</sup>	1600
Bicarbonate	703	Protéines	1500-1600
Bicarbonate	834	Bicarbonate	1622
Nitrate	835	C = O (aromatique)	1650
Silice	1034	Amide 1	1650-1660
C-O (sucre, alcool, ester, éther)	1100	COOH	1720-1730
Sulfate, Silice	1100-1200	Bicarbonate	1926
COOH	1200	Bicarbonate	2552
C-O (acides)	1220	COOH	2620
C-O (Phénol)	1260	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>	
Nitrate	1380	CH	2920,2960
C-H	1380	OH (eau, alcool, acide, phénol)	3390
CH <sub>3</sub> Terminal	1384	Argile	3620-3700
Azote ammoniacal	1400		

#### AI.4.4. Fluorescence

EWALD et BELIN [75] ont montré que les substances humiques d'origine terrestre ou aquatique présentent une réponse spécifique en fluorimétrie.

De leur côté, DONARD et BELIN [76] ont montré que le spectre d'excitation corrigé de l'acide fulvique de la rivière Suwannee présente deux bandes caractéristiques, la première dans la région des UV et la seconde centrée vers les 330 nm (longueur d'onde d'observation  $\lambda = 455$  nm). Ces auteurs soulignent que pour une longueur d'onde passant de 420 à 455 nm, la longueur d'onde maximum de la seconde bande passe de 315 à 330 nm.

Les différences relevées entre les spectres d'excitation de fluorescence et d'absorbance UV ont conduit ces derniers auteurs à supposer que certains chromophores ne ré-émettent pas l'énergie absorbée. Cette baisse d'énergie pourrait être associée à un rendement de fluorescence plus faible.

Les travaux conduits par MARTIN [49] sur les extraits isolés des eaux brutes de la retenue d'Apremont ont pu traduire des différences structurales notables entre les trois types d'extraits humiques, fulviques et hydrophiles. Les travaux de cet auteur sont résumés dans le tableau AI.12. L'étude de ces extraits, en associant la technique d'ultrafiltration aux mesures de fluorescence, a montré que la longueur d'onde d'émission maximale augmente avec la masse moléculaire apparente de la matière organique isolée. L'inverse étant observé lorsqu'on s'intéresse à l'efficacité de fluorescence [49,77].

Tableau AI.12. Longueurs d'onde d'émission maximale et efficacité de fluorescence des extraits isolés des eaux brutes de la retenue d'Apremont[49].

Prélèvement	Paramètre	Eau brute	Acide		
			humique	fulvique	hydrophile
Novembre 1990	$\lambda_{\max}$	426	470	436	414
	$\phi_{Es}$	0,021	0,007	0,016	0,025
Avril 1991	$\lambda_{\max}$	431	460	440	427
	$\phi_E$	0,018	0,006	0,017	0,028

( $\phi_E$  : rapport des intégrales des bandes spectrales de l'extrait et d'une solution étalon de sulfate de quinone).

#### AI.4.5. Masse moléculaire

De nombreuses méthodes sont disponibles pour apprécier la masse moléculaire de structures organiques complexes. Les résultats obtenus par dispersion des rayons X (*small angle X-ray scattering*) ont montré que la

#### **AI.4.6. La pyrolyse CG/SM**

##### ***Principe de la pyrolyse CG/SM***

Par définition, la pyrolyse & chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) est une méthode combinée de dégradation thermique à petite échelle ne nécessitant ni dégradation préalable, ni fractionnement, ni purification de l'échantillon. Elle permet ainsi la caractérisation chimique de matériaux à partir de leurs produits de pyrolyse [82]. La pyrolyse provoque le clivage et le réarrangement de certaines liaisons tout en laissant, par ailleurs, certains fragments intacts (les fragments aromatiques par exemple), libère des fragments volatiles caractéristiques qui sont séparés par une colonne de chromatographie gazeuse sous gradient de température, et donne une empreinte du matériel organique de départ [50,83]. La détection est réalisée par spectrométrie de masse et l'identification des produits par comparaison avec des banques de données et les données de la littérature.

La pyrolyse CG/MS est une méthode de caractérisation applicable aux structures organiques complexes et basée sur l'identification des sous-produits issus de leur dégradation thermique. Cette technique, plutôt considérée comme semi-quantitative, trouve néanmoins un intérêt grandissant dans la recherche structurale des substances humiques.

Les sous-produits de la pyrolyse de la matière organique naturelle aquatique, identifiés par couplage CG/MS, trouvent leur origine dans quatre grands types de biopolymères que sont :

- les polysaccharides (PS),
- les protéines (PR),
- les aminosucres (AS)
- et les composés poly hydroxy aromatiques (PHA),

qui produisent des fragments de pyrolyse caractéristiques [50,83,84].

BRUCHET *et al.*, [50] ont mis au point une méthode de calcul, reconnue et appliquée par la communauté scientifique, permettant de quantifier chacune des classes de biopolymères à partir de l'aire des fragments de pyrolyse.

Selon BRUCHET *et al.*, [50], les protéines se décomposent en dérivés de type acétonitrile, pyridine, styrène et pyrole, les aminosucres en acétonitrile, toluène, acide acétique, acétamide, N-méthyl acétamide.

Les structures poly hydroxy aromatiques conduisent à la libération de composés aromatiques comme le benzène, la phénol, le *p*-crésol, ou le *m*-crésol, certains d'entre eux pouvant provenir de la décomposition des sucres (cyclisation).

Enfin, la pyrolyse a révélé la présence de sucres, de matériaux protéique et d'aminosucres dans les substances humiques du sol et aquatiques.

Les pyrochromatogrammes d'acides fulviques et hydrophiles isolés du réservoir d'Apremont [87] sont présentés sur la figure A1.5.

Le pyrochromatogramme relatif aux acides fulviques met clairement en évidence la présence de structures aromatiques représentées par les pics du phénol et du crésol, structures moins abondantes sur le pyrochromatogrammes des acides hydrophiles.

En revanche, la pyrolyse des acides hydrophiles conduit à la formation de larges pics identifiés comme étant le furfural, le méthylfurfural, la lévoglucosénone, dérivant des polysaccharides, et l'acétamide dérivant des aminosucres, beaucoup moins abondants sur le pyrochromatogrammes des acides fulviques. Les acides hydrophiles, au caractère moins aromatique, contiennent donc une proportion importante de sucres et d'aminosucres.

D'après les résultats de MARTIN [49], le pyrochromatogramme des acides humiques isolés du même réservoir d'Apremont se rapproche plus de celui obtenu avec l'acide hydrophile. L'existence de pics intenses pour l'acide acétique, le méthylfurfural ou la lévoglucosénone démontrerait l'importance des polysaccharides dans la structure de l'acide humique.

GADEL et BRUCHET [45] ont montré que les substances humiques étaient moins aromatiques et plus aliphatiques qu'on ne le pensait car la grande quantité de phénols obtenue après pyrolyse, serait libérée par la tyrosine. De plus, GRAY et McAULIFFE [83] soulignent que le caractère aromatique attribué aux substances humiques n'est pas justifié pour une

matière organique autochtone dérivée des algues, alors qu'il est réel pour des substances humiques extraites du sol dérivée de la lignine.

BRUCHET *et al.*, [50] d'une part, BIBER *et al.*, [84] d'autre part, ont utilisé la pyrolyse CG/MS pour étudier l'impact des saisons sur la structure des MON d'eaux de surface. Ces études ont montré que si les teneurs en aminosucres sont constantes toute l'année, les polysaccharides et les structures poly hydroxy aromatiques (PHA) sont sensibles au changement de saison et varient en sens inverse.

Une augmentation des structures poly hydroxy aromatiques (PHA) pendant les mois d'hiver reflète une augmentation des MON d'origine pédogénique, allochtone liée au lessivage des sols, corrélée à une diminution de la teneur en polysaccharides. En outre, durant les mois d'été, l'activité intense des micro-organismes, responsables de la production de polysaccharides, masque la contribution pédogénique des MON et est à l'origine de MON autochtones. Il existe donc une corrélation entre les MON d'origine pédogénique et la pluie qui disparaît durant l'été. Les changements de COD sont donc dus soit à une production de polysaccharides par les micro-organismes, soit à une apparition de PHA par lessivage des sols.

#### **AI.4.7. La Résonance Magnétique Nucléaire $^{13}\text{C}$ du solide (RMN $^{13}\text{C}$ )**

Très utilisée pour l'analyse des substances humiques et hydrophiles, la RMN  $^{13}\text{C}$  permet d'obtenir des informations qualitatives sur la distribution structurale du carbone organique. La RMN  $^{13}\text{C}$  conduite sur quelques centaines de mg d'extrait sec lyophilisé est une procédure non destructrice de la matrice organique et assure la mesure directe des atomes de carbone.

Dans son étude, conduite sur soixante acides humiques et fulviques d'origine aquatique et terrestre, MALCOLM [88] montre que l'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  du solide permet de distinguer nettement les extraits isolés de rivières, du milieu marin ou des sols. Il poursuit en insistant sur les différences structurales entre acide fulvique et acide humique de même origine.

Tableau AI.15. Bandes structurales observées sur les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du solide d'extraits de MON (d'après LEENHEER [74]).

Groupements chimiques	Types de composés	Bandes (ppm)
C-H	Carbone aliphatique	0-55
C-N	Amines, amides, protéines	40-55
O-CH <sub>3</sub>	Groupes méthoxy des lignines et tannins	55-60
C-O	Alcools aliphatiques, éthers, esters	60-90
O-C-O	Carbone anomérique des sucres, lactols	90-110
$\varphi$	Carbone aromatique	95-165
$\Phi$ -O	Esters aromatiques, éthers, phénols	135-165
O=C-O ; O=C-N	Acides carboxyliques, esters, amides	160-190
O=C-C=C	Flavones, quinones	170-200
O=C-C	Cétones aliphatiques et aromatiques	190-220

Chacun des spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  du solide est caractérisé par cinq bandes bien définies correspondant :

- Aux liaisons de type C-C aliphatique,
- Aux liaisons de type C-O et O-C-O,
- Aux liaisons insaturées, carbone aromatique,
- Au carbone carboxylique,
- Au carbone cétonique.

Les acides humiques apparaissent comme la fraction la plus aromatique suivie des acides fulviques et des acides hydrophiles dont le caractère aliphatique est le plus marqué. Seuls les acides humiques possèdent les bandes associées au carbone phénolique.

Les acides hydrophiles, fraction la plus oxygénée, est caractérisée par une forte proportion de carbone C-O (plus importante que pour les deux autres extraits) ainsi que le carbone anomérique attribué aux sucres.

Les acides humiques comme les acides hydrophiles montrent une bande associée aux liaisons O-CH<sub>3</sub> relative aux produits de dégradation de la lignine (bande moins visible dans les acides fulviques).

Sur la base des études menées par MALCOM [59] et MARTIN [49], on note que les sites aromatiques des acides fulviques représentent environ 18 % du carbone, les acides humiques présentent quant à eux une configuration plus aromatique avec 31% de carbone aromatique. Quant aux acides hydrophiles, ils se caractérisent par une proportion la plus faible en carbone aromatique et une bande importante propre au groupement -COOH, de même qu'une forte bande associée aux alcools.

#### **AI.4.8. Chloration de la matière organique naturelle**

##### ***Demande en chlore et sous-produits de chloration***

La consommation de chlore de la matière organique naturelle et en particulier des substances humiques est reconnue par tous les auteurs [8, 89]. La demande en chlore des substances humiques (i.e. acides humiques et fulviques) extraites d'eaux de surface est généralement du même ordre de grandeur, quelle que soit leur origine. Toutefois, pour une eau donnée, l'acide humique présente toujours une consommation en chlore supérieure à celle de l'acide fulvique [49, 73, 90].

La réactivité du chlore avec la matière organique naturelle fait appel à un mécanisme complexe lié à la présence de nombreux sites différents. Ces sites peuvent être présents initialement dans la structure des substances humiques ou bien formés au cours de la première phase de réaction [91]. Les études cinétiques de DE LAAT *et al.*, [92] montrent que la présence de sites de nature aromatique dans la structure de la matière organique, et en particulier les cycles aromatiques activés par des groupements donneurs d'électrons, serait probablement la cause de la consommation rapide du chlore. En revanche, la consommation lente pourrait être plutôt due à des sites méthylcétones (i.e. l'acétylacétone) [93].

La consommation en chlore s'accompagne de la production de nombreux composés organohalogénés [89,93] dont certains sont mutagènes et/ou cancérigènes [94]. Le chloroforme et l'acide trichloroacétique sont les principaux sous-produits de chloration analysés. La littérature mentionne une prédominance du chloroforme [93,95] ou une prédominance de l'acide

trichloroacétique [96]. Les acides dichloroacétique et trichloroacétique et l'acide 2,2 dichlorobutanediïnoque représentent avec le chloroforme 50% des composés organohalogénés totaux (TOX) [97], le chloroforme seul représentant 18 à 30% des TOX. Outre ces principaux composés, la chloration conduit à la production d'une multitude de dérivés organohalogénés (aldéhydes chlorés, chloroacétones, chlorofuranones) dans des gammes de concentration extrêmement variables [89, 97, 98].

Tenant compte de cette très grande diversité de sous-produits générés, d'une part, et des difficultés analytiques qui en découlent pour tenter de définir les niveaux de concentration des structures connues, d'autre part, le chloroforme et les composés organohalogénés totaux (TOX) ont été retenus par les chercheurs concernés pour apprécier les propriétés de la matière organique à former des sous-produits organohalogénés lors de la chloration.

#### ***Définition du potentiel de formation***

La formation du chloroforme et des composés organohalogénés totaux par chloration de la matière organique naturelle est fonction de nombreux paramètres. Parmi les plus importants, les auteurs mentionnent l'impact du temps de réaction, du pH, du taux de chloration, de la température et de la concentration des ions bromures [71,93,95].

Le pH est un paramètre primordial. D'après RECKHOW [95], la concentration en chloroforme augmente avec le pH suite à une hydrolyse alcaline des produits intermédiaires de réaction alors que la concentration des TOX diminue.

En ce qui concerne le temps de chloration, la production du chloroforme et des TOX évolue avec la consommation en chlore. RECKHOW [95] et CROUÉ [93] ont montré que la formation de chloroforme et des TOX est très rapide au cours des premières heures de réaction. Au-delà de cette période la concentration augmente de façon sensible tant qu'un résiduel de chlore persiste.

La température influe notablement sur la formation des dérivés organohalogénés. OLIVER et THURMAN [90] et GRULOIS *et al.*, [99]

précisent que pour des températures variant de 2°C à 30°C, la concentration augmente d'un facteur deux.

La présence des ions bromures induit des variations dans la spéciation des THM et des haloacides. En effet, lors de la chloration de la MON en présence d'ions bromure, les principaux haloacides formés les acides trichloroacétique (TCAA), les acides dichloroacétique (DCAA), le bromo dichloroacétique (BrCl<sub>2</sub>AA) et le bromo chloroacétique BrClAA.

Devant l'importance que relève chacun de ces paramètres vis-à-vis de la quantité de produits formés, les chercheurs ont adopté la mise en place de conditions opératoires parfaitement définies pour apprécier et comparer la réactivité avec le chlore des MON d'origines diverses.

#### ***La matière organique naturelle : précurseur de composés organohalogénés***

Le tableau AI.16 regroupe des valeurs de demande en chlore et de potentiels de formation de composés organohalogénés après chloration de la MON isolées de milieux aquatiques divers. Ces valeurs sont complétées par certaines caractéristiques structurales et sont rapportées au mg de carbone pour une meilleure comparaison.

La demande en chlore de la MON est comprise entre 1,1 et 1,7 mg Cl<sub>2</sub>/mg C pour les acides fulviques, et de 2 mg Cl<sub>2</sub>/mg C environ pour les acides humiques ; celle des acides hydrophiles variant de 0,8 à 2,2 mg Cl<sub>2</sub>/mg C.

Les valeurs de potentiel de formation de THM apparaissent plus dispersées puisqu'elles fluctuent entre 25 et 140 µg Cl/mg C tandis que celles de PFTOX varient de 100 à 290 mg Cl/mg C.

Les quelques données relatives aux acides humiques montrent que ces structures conduisent à une production plus importante de composés organohalogénés que les acides fulviques de même origine (RECKHOW *et al.*) [73].

Tableau AI.16. Réactivité de la MON avec le chlore.

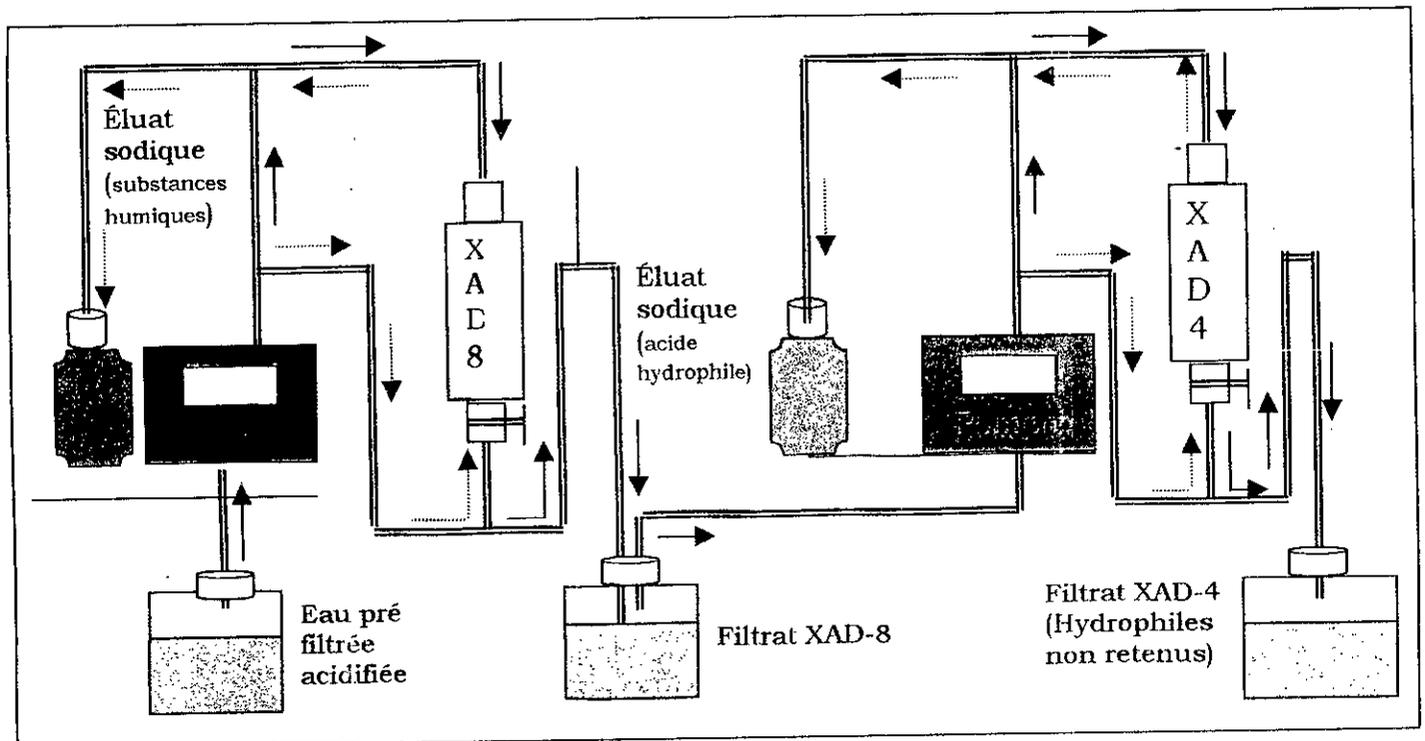
Sources	Extraits	Chlore consommé mg Cl <sub>2</sub> /mg C	PFTHM µg Cl/mgC	PFTOX µgCl/mgC	UV/COD
<i>d'après Reckhow et al., [73]<sup>1</sup></i>					
Black lake	AH	2,3	60,8	288	0,074
	AF	1,5	43,3	208	0,041
Coal Creek	AH	2,0	53,0	268	0,054
	AF	1,6	45,3	232	0,043
Ogeechee River	AH	2,1	53,0	262	0,050
	AF	1,5	44,4	216	0,037
Ohio River	AH	2,1	42,0	232	0,054
	AF	1,2	29,0	161	0,029
Missouri River	AH	2,1	44,4	230	0,059
	AF	1,1	27,4	136	0,030
<i>d'après Martin [49]<sup>2</sup></i>					
Suwannee River	AF	2,4	53	235	0,04
Retenue Apremont, Nov. 1990	AH	3,0	51	277	0,05
	AF	1,4	33	144	0,033
	AHy	1,2	22,5	101	0,022
Retenue Apremont, Avril 1991	AH	n.e	73	266	0,054
	AF	1,7	66	240	0,037
	AHy	1,2	50	157	0,025
Rivière Mayenne, 1993	AHy	n.e	25	115	0,020
Lac Skervatjern, 1991	AHy	2,2	62	229	0,029
<i>d'après Labouyrie-Rouillier [56]<sup>3</sup></i>					
Suwannee River	SH	1,4	55	268	0,046
	AHy	0,8	36	171	0,027
Rivière South Platte	SH	0,95	46	122	0,029
	AHy	0,86	35	98	0,017

AH : acide humique ; AF : acide fulvique ; AHy : acide hydrophile, SH: substances humiques <sup>1</sup>, <sup>2</sup> et <sup>3</sup> temps de contact 72h, 4 mg de Cl<sub>2</sub>/mgC, température 20°C, <sup>1</sup> pH 7, <sup>2</sup> pH7,5, <sup>3</sup> pH8 ; n.e. : non effectué

**Partie AII**  
**ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR**  
**L'EXTRACTION ET LA**  
**CARACTÉRISATION DE LA**  
**MATIÈRE ORGANIQUE**  
**NATURELLE DES EAUX DU**  
**BARRAGE DE KEDDARA**  
**(ALGÉRIE)**

seconde colonne qui a les mêmes dimensions mais contient un litre de résine XAD-4. Notons que le filtrat sortant de la colonne XAD-4 (hydrophile non retenu) n'est pas récupéré. L'opération de désorption se fait à contre-courant avec de la soude à 0,1 N. L'éluat sodique sortant de la première colonne (XAD-8) correspond aux substances humiques alors que celui sortant de la deuxième colonne (XAD-4) correspond aux acides hydrophiles.

Les matériaux en contact avec l'eau sont pour l'essentiel en verre ou en téflon, à l'exception d'une fraction de la tubulure choisie en matériau souple pour la connexion avec les pompes péristaltiques. Le schéma du montage d'extraction est présenté sur la figure AII.2



- **Phase 1** : Passage de l'eau pré filtrée acidifiée ( —▶ )
- **Phase 2** : Éluat avec NaOH 0,1 N ( - -▶ )

Figure AII.2. Schéma du dispositif d'extraction.

### ***adsorption-élution***

L'eau pré filtrée et acidifiée à pH2 par de l'acide chlorhydrique est percolée successivement sur chacune des deux de résines XAD-8 et XAD-4.

Les charges hydrauliques retenues sont de  $2V/V_r/h$  pour la résine XAD-8 (en accord avec le protocole de THURMAN et MALCOLM [1]) et de  $1V/V_r/h$  pour la résine XAD-4 (réduction du débit par rapport à celui de la résine XAD-8 afin de favoriser l'adsorption). Ces charges hydrauliques correspondent à une vitesse de passage de  $1 \text{ m.h}^{-1}$  pour la résine XAD-8 et de  $0,5 \text{ m.h}^{-1}$  pour la résine XAD 4.

Pour la colonne de résine XAD-8, le volume d'eau  $V_E$  sur lequel est opéré l'extraction a été déterminé par le suivi de l'absorbance UV à 254 nm en sortie de colonne. Ce volume est comparé à celui déterminé à partir de la formule (Éq. II.1) proposée par THURMAN et MALCOLM [1] :

$$V_E = V_0(1 + k'_{0,5}) \quad \text{Éq. AII.1}$$

$V_E$  : Volume maximum d'eau,

$V_0$  : Volume mort de la résine ;  $V_0 = 0,52 \times V_r$  ( $V_r$  : Volume de la résine)

$V_r = l \cdot \pi \cdot d^2 / 4$  où  $d$  = diamètre de la colonne et  $l$  = hauteur du lit de résine dans la colonne

$k'_{0,5}$  : facteur de capacité définissant une fuite en COD égale à 50% ; Valeur définie à 50% pour les eaux de surface moyennement chargées (COD  $< 15 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

### **Les différentes phases du protocole**

La procédure d'extraction proprement dite comprend deux phases principales, une première phase d'adsorption - élution et une seconde de purification et de fractionnement. La chronologie des différentes étapes est présentée sur la figure AII.3.

Pour la résine XAD-4, aucune indication concernant la valeur du  $k'$  des substances hydrophiles n'est proposée dans la littérature. La durée de l'opération d'adsorption a été déterminée par des mesures de l'absorbance UV à 254 nm en sortie de colonne. L'opération est arrêtée lorsque l'absorbance UV à 254 nm en sortie de colonne commence à croître.

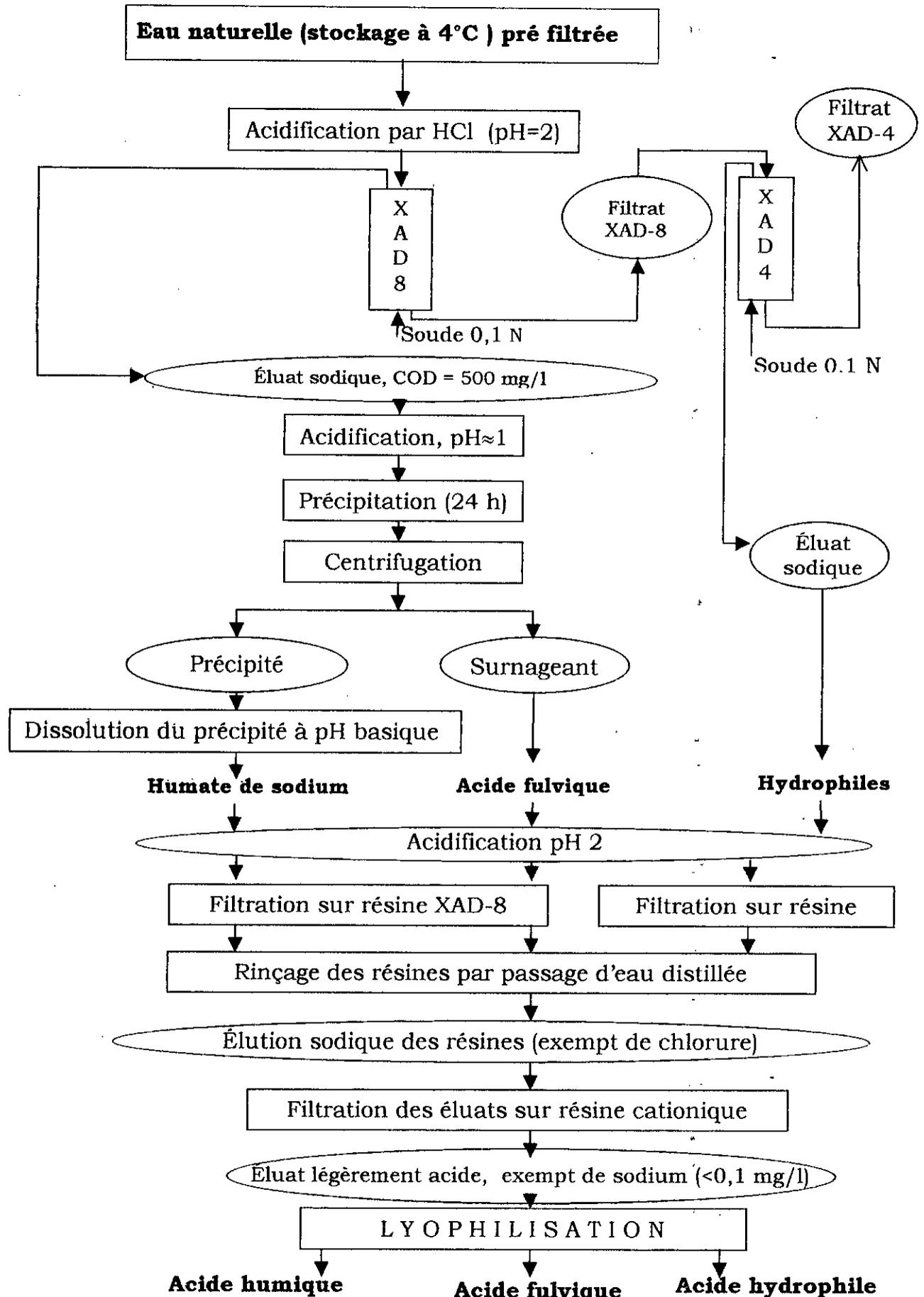


Figure AII.3. Procédure d'extraction.

L'éluéon par la soude des matières organiques adsorbées s'effectue avec un débit inférieur à  $0,5V/V_r/h$  (soit une vitesse de passage de  $0,25 \text{ m.h}^{-1}$ ) à contre-courant pour les deux colonnes de résines utilisées. Les éluats sodiques collectés en sortie des colonnes sont immédiatement acidifiés par addition d'acide chlorhydrique concentré pour minimiser les réactions d'hydrolyse sur les esters (réaction de saponification).

La phase d'adsorption - éluéon est répétée pour la colonne XAD-8 jusqu'à l'obtention d'un éluat sodique de concentration en COD de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **Phase de purification et de fractionnement**

La phase d'adsorption - éluéon est suivie d'une phase de purification et de fractionnement pour laquelle on distingue plusieurs étapes :

- Séparation des acides humiques et fulviques par précipitation du premier à pH acide ( $\text{pH} \approx 1$ ) à une teneur en COD de l'ordre de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  ;
- Élimination des chlorures ajoutés à l'eau lors de l'acidification par l'acide chlorhydrique par adsorption sur résine XAD-8 (Substances hydrophobes) ou XAD-4 (acides hydrophiles), puis rinçage à l'eau distillée (suivi de la fuite en chlorure) et enfin désorption par la soude  $0,1\text{N}$  ;
- Passage des éluats sodiques purifiés sur résine cationique forte (échange des ions sodium par des protons). Deux passages consécutifs sont nécessaires pour obtenir un résiduel en ion sodium inférieur à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  ;
- Enfin, une lyophilisation des différentes fractions.

### **AII.1.3. Caractéristiques des eaux brutes du Barrage de Keddara**

Un prélèvement de 400 litres d'eau brute a été effectué durant le mois de septembre 1998. Les caractéristiques de l'eau brute du barrage de Keddara (Tableau AII.1), mettent en évidence une forte minéralisation ( $1200 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ), une dureté élevée ( $45,4^\circ\text{F}$ ) classant cette eau comme dure. On remarque la faible valeur de la turbidité ( $0,5$  à  $1 \text{ NTU}$ ) et une concentration en COT pas très élevée de  $2,7 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à une absorbance UV relative de

0,022 cm<sup>-1</sup>.L/mg COT. Ces faibles valeurs sont liées essentiellement à la période de prélèvement qui correspond à la fin de l'été (absence de pluies) d'où une charge hydraulique faible. Par ailleurs, vu le temps de séjour élevé au sein du barrage de Keddara, ce dernier joue le rôle de bassin tampon.

Tableau AII.1. Caractéristiques de l'eau brute du barrage de Keddara.

pH	7,8
Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )	1200
Ca <sup>2+</sup> (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	208
Mg <sup>2+</sup> (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	246
Dureté totale (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	454
Alcalinité totale (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	196
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	207
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	175
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	224
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	8
COT (mg.L <sup>-1</sup> )	2,7
Absorbance UV relative (cm <sup>-1</sup> .L/mg TOC)	0,022
Turbidité (NTU)	0,5-1
Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	0,16
Mn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,045

#### AII.1.4 Résultats - discussion

##### **Cycle d'adsorption sur résine XAD-8 et XAD-4**

###### *a) Résine XAD-8*

Pour la résine XAD-8, le volume d'eau maximal acceptable pour l'adsorption est défini par l'équation AII.1 : Pour un litre de résine, ce volume est égal à 26,5 litres (obtenu à partir de l'Éq. AII.1). Ce volume a été confirmé par le suivi en continu de l'évolution de l'absorbance UV à 254 nm

(cuve de 5 cm) en fonction du volume d'eau par volume de résine (Figure AII.4).

La figure AII.4 montre un profil typique de l'évolution de l'absorbance UV à 254 nm des échantillons prélevés en sortie de la colonne de résine XAD-8.

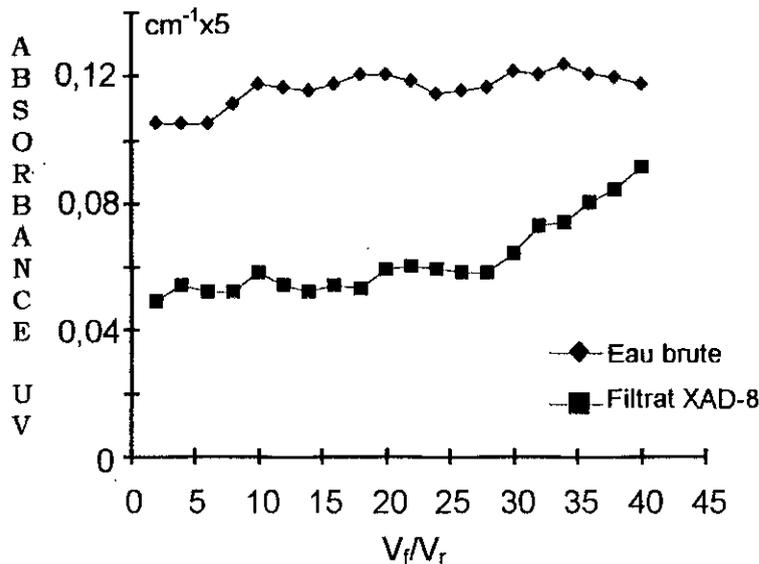


Figure AII.4. Suivi de l'absorbance UV à 254 nm au cours de l'adsorption sur résine XAD-8 de l'eau du barrage de Keddara.

Après une très courte période initiale, (jusqu'à  $V_f/V_r = 4$ ), correspondant au phénomène de dilution avec l'eau initialement présente entre les grains de résine, l'absorbance UV à 254 nm se stabilise autour de la valeur de 0,01. Les valeurs atteintes au niveau de ce plateau dépendent du type d'eau traitée considérée. Globalement, la valeur l'absorbance UV à 254 nm en sortie de la résine XAD-8 est de l'ordre de 45% de la valeur de l'eau brute traduisant un rendement d'adsorption de la MON de l'ordre de 55 % en terme d'absorbance UV à 254 nm.

A partir de  $V_f/V_r = 28$ , on observe une augmentation de l'absorbance UV à 254 nm traduisant l'état de saturation de la résine.

L'arrêt de l'opération s'effectue à cette valeur (28//) validant ainsi le calcul fait d'après l'équation AII.1 de THURMAN et MALCOLM [1].

Ainsi, quatorze (14) cycles d'adsorption - désorption sur résine XAD-8 sont nécessaires pour réaliser l'extraction à partir des 400 litres d'eau du barrage de Keddara.

*b) Résine XAD-4*

Pour la résine XAD-4, aucune indication concernant la valeur de  $k'$  correspondant aux acides hydrophiles n'a été proposée dans la littérature. La durée de l'adsorption a été définie par un suivi régulier de la fuite en absorbance UV à 254 nm. La figure AII.5 donne l'évolution de l'absorbance UV à 254 nm en fonction du volume filtré par rapport au volume de résine XAD-4. Elle montre une évolution progressive de l'absorbance jusqu'à  $V_f/V_r = 8$  (phénomène de dilution) pour atteindre un palier où les valeurs tournent autour de 0,006.

L'augmentation de la fuite permanente de l'absorbance UV à 254 nm au-delà de  $V_f/V_r = 37$ , traduit un état de saturation de la résine ce qui justifie l'arrêt de l'opération.

Globalement, la valeur de l'absorbance UV à 254 nm en sortie de la résine XAD-4 est de l'ordre de 30 % de la valeur en tête de colonne.

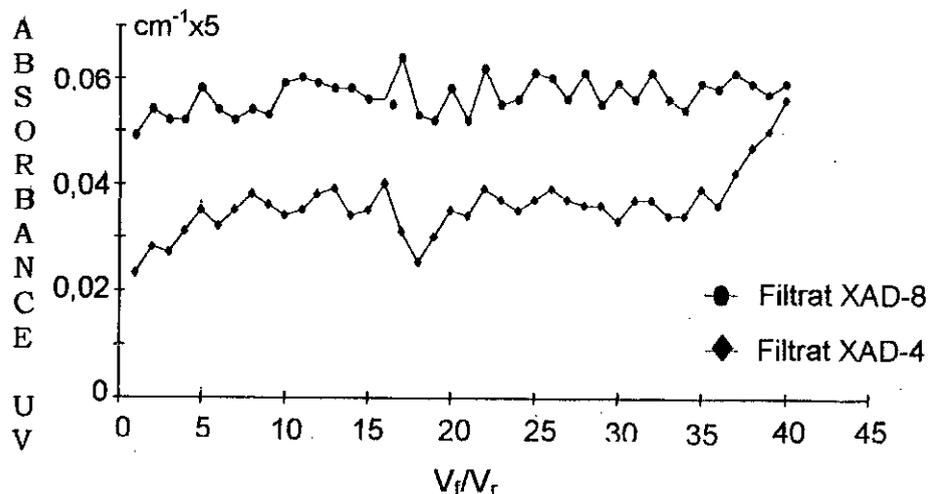


Figure AII.5. Suivi de l'absorbance UV à 254 nm au cours de la filtration sur résine XAD-4 du filtrat XAD-8 de l'eau du barrage de Keddara.

### Rendement d'adsorption sur XAD-8 et XAD-4

La Figure AII.6 illustre l'évolution de l'absorbance UV à 254 nm en fonction du volume filtré par volume de résine XAD-8 et XAD-4.

Globalement, l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 a permis d'obtenir un rendement global d'extraction de l'ordre de 70% en terme d'absorbance UV à 254 nm.

Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par plusieurs auteurs [1,49, 60].

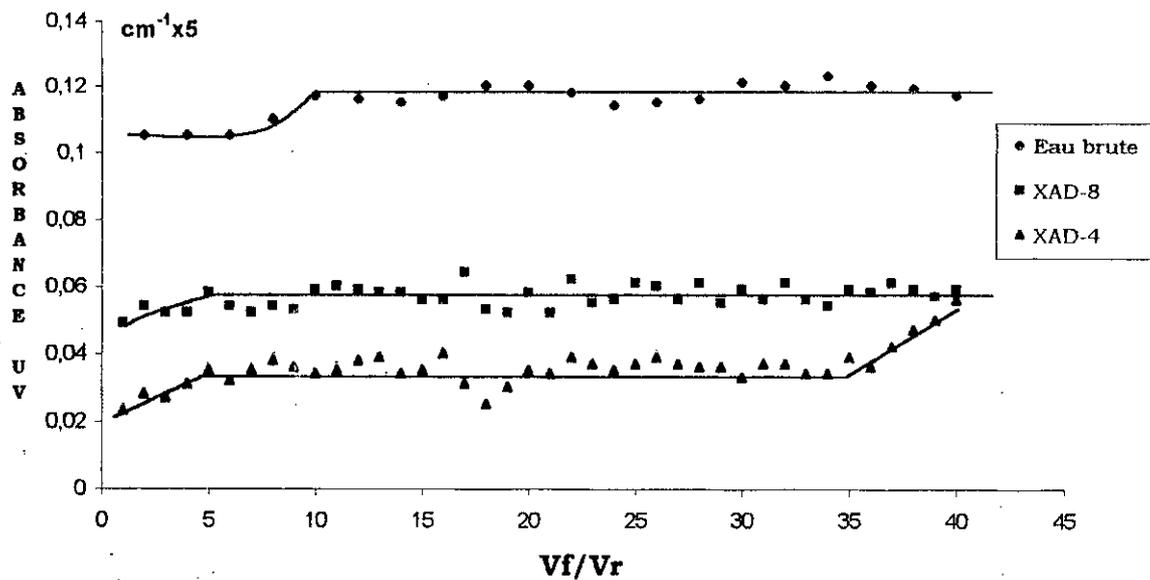


Figure AII.6. Évolution de l'absorbance U.V à 254 nm en fonction du volume filtré par rapport au volume de résine (XAD-8 et XAD-4).

#### AII.1.5. Bilan d'extraction après élution.

Le bilan d'extraction a été effectué par l'analyse des éluats sodiques avant lyophilisation. Le tableau AII.2 présente le bilan des extractions effectuées sur les eaux du barrage de Keddara durant le mois de septembre 1997.

sont en accord avec les travaux de MAC CARTHY et MALCOLM et MARTIN [23,59].

À partir de nos résultats il est également possible de quantifier la répartition hydrophobe/hydrophile de la matières organique dissoute. Dans le cas de nos extraits du barrage de Keddara, on remarque que la matière organique extraite montre un caractère plus hydrophile (prédominance des acides hydrophiles (55%) par rapport aux acides hydrophobes (45%).

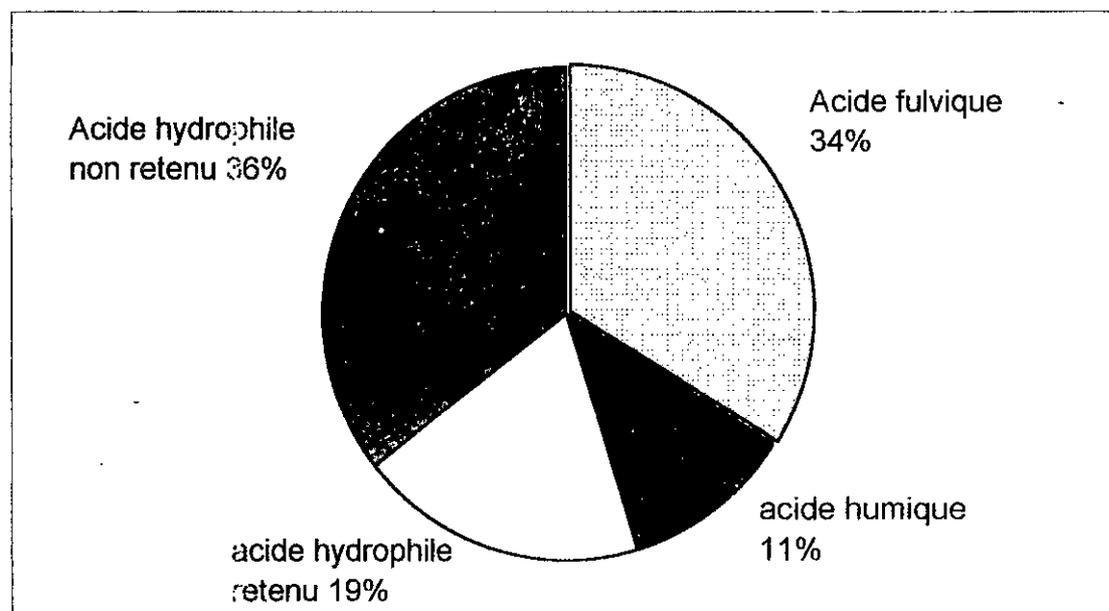


Figure AII.7. Répartition des différentes fractions de la matière organique naturelle extraite des eaux de barrage de Keddara.

## AII.2. Caractérisation de la matière organique naturelle

### AII.2.1. Méthodes analytiques

#### **Absorbance UV**

Les mesures d'absorbance UV à 254 nm ont été réalisées sur un spectrophotomètre de marque HITACHI U2000 avec un trajet optique de 1 ou de 5 cm (cuve en quartz) suivant les valeurs à mesurer.

Le rapport de l'absorbance UV à 254 nm sur la teneur en carbone organique total (COT) exprimé en  $\text{cm}^{-1}/\text{mg}$  de COT correspond à l'absorbance UV relative ou absorbance UV spécifique (SUVA dans la

Tableau AII.2. Efficacité de la procédure d'extraction sur résines XAD-4 et XAD-8 (Volume d'eau de Keddara filtré 392 litres).

Charge en COT de l'eau brute (mg)	Résine XAD-8		Résine XAD-4		Rendement global en COT (%)
	COT (mg)	Rendement en COT (%) par rapport à l'eau brute	COT (mg)	Rendement en COT (%) par rapport à l'eau brute	
1058	479,3	45,3	202,3	19,1	64,4

En tenant compte des erreurs analytiques, on peut considérer que la résine XAD-8 permet, dans les conditions expérimentales définies, la rétention d'environ 45% (tableau AII.2) de la matière organique de l'eau brute en terme de COT. L'élution de la matière organique adsorbée étant pratiquement totale. En ce qui concerne la résine XAD-4, elle permet l'adsorption de la fraction complémentaire du carbone organique total de l'ordre de 20% en terme de COT. Toutefois, il faut savoir que le rendement de désorption par la soude de cette résine n'atteint que 70%. Ce résultat a été expliqué par THURMAN et *al.*, [65] en mentionnant l'adsorption irréversible des molécules aromatiques sur les structures de style styrène-divinylbenzène constitutives de la résines XAD-4.

Globalement, l'utilisation combinée des résines XAD-8 et XAD-4 permet d'améliorer de manière conséquente le rendement global d'extraction obtenu par la simple mise en œuvre de la résine XAD-8 (protocole international reconnu par de nombreux chercheurs) avec des valeurs atteignant les 65 % du COT.

Notons que les étapes de purification des extraits ont conduit à une perte de quelques pourcents, essentiellement lors de l'étape de passage sur résine cationique forte.

La figure AII.7 présente la répartition des différentes fractions de COT des extraits de l'eau de barrage de Keddara. Nous observons que les acides fulviques représentent la fraction majoritaire (33,9%) des substances humiques (retenues sur XAD-8). Les acides humiques ne représentent que 11,4%. Les acides hydrophiles retenus représentent 19,1%. Ces résultats

littérature en langue anglaise). Ce critère analytique a été adopté par la communauté scientifique dans la caractérisation de la MON.

### **Dosage du carbone organique total (COT)**

Le dosage du COT a été effectué sur un analyseur de type DORHMANN, dont le principe repose sur la détection en infrarouge du CO<sub>2</sub> produit par oxydation de la matière organique par le persulfate de potassium et des ultraviolets. Avant l'analyse, afin de s'affranchir du carbone minéral, l'échantillon est acidifié avec de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et soumis à un barbotage d'oxygène pendant 5 à 10 minutes.

Le seuil de détection est voisin de 0,1 mg C/L avec une erreur systématique d'environ 10% dans la gamme de concentration analysée. Chaque échantillon est analysé 3 à 5 fois, les résultats correspondent à la moyenne de ces valeurs.

### **Analyse élémentaire**

Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire d'analyse de l'école de chimie de Toulouse et ne prennent en compte que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, et le soufre. Les analyses ont été réalisées d'après le « protocole de microanalyse élémentaire » qui permet la détermination de l'analyse élémentaire d'un échantillon de matière organique naturelle à partir de quelques milligrammes d'extrait.

Le Tableau AII.3 présente la gamme de détection de chacun des éléments mesurés.

Tableau AII.3. Gamme de détection des éléments lors de l'analyse élémentaire.

Éléments	Gamme de détection (% massique)
Carbone	0,3 à 100 %
Hydrogène	0,3 à 16 %
Azote	0,3 à 70 %
Soufre	0,3 à 100 %
Oxygène	0,3 à 88 %
Résidu sec	0,3 à 100 %

### **Infrarouge**

La spectrométrie infrarouge (en phase solide) a été conduite sur un spectromètre de type Perkin Elmer 983-1600 à transformée de Fourier infrarouge. 2 à 5 mg d'échantillon lyophilisé ont été mélangés à du KBr sous forme de pastilles et analysés.

### **Distribution des masses moléculaires apparentes**

Des solutions d'extraits (200 mL) de concentration  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  C dans de l'eau Milli-Q (obtenu par déminéralisation) ont été ultra filtrés à l'aide d'une cellule de type Sartorius sous une pression de 3 bars d'azote par passage sur membranes "Amicon" de seuils de coupure apparents, respectivement égaux à 1 et 10 kilo daltons.

Avant utilisation, les membranes sont abondamment rincées à l'eau Milli-Q afin d'éliminer leur couche de glycérine protectrice. Une fois la membrane placée dans la cellule d'ultrafiltration, celle-ci est préalablement lavée avec 200 mL d'eau Milli Q. Suite à cette opération, les 25 premiers millilitres d'échantillon passés à travers la membrane ne sont pas recueillis pour éviter toute dilution de l'ultrafiltrat.

La distribution des masses moléculaires apparentes a été établie sur la base des analyses COT et d'absorbance U.V à 254 nm effectués sur le perméat.

### **Couplage pyrolyse chromatographie gazeuse spectrométrie de masse (GC/MS)**

Les analyses de pyrolyse GC/MS, ont été effectuées au laboratoire du CIRSEE (Lyonnaise des eaux). La méthode utilisée correspond à celle publiée par BRUCHET *et al.*, [50].

Environ 500  $\mu\text{g}$  de l'échantillon sont introduits dans un tube de quartz placé dans le filament à pyrolyse et chauffé à  $620^\circ\text{C}$  pendant 20 min. avec une augmentation de température de  $20^\circ\text{C/ms}$  grâce à un appareil pyroprobe 2000 (Chemical Data System, Oxford). Cet appareil est connecté à l'injecteur split/splitless d'une chromatographie phase gazeuse (Fisons GC) 8086 équipé d'une interface avec un spectromètre de masse Fisons MD 800.

Après pyrolyse, les fragments sont séparés sur une colonne capillaire de silice DB WAX de longueur 30 m, avec un programme de température variant de 30 à 220°C à une vitesse de montée de température de 3°C/min.

Les pics sont identifiés en spectrométrie de masse en impact électronique à 70 eV, avec un balayage de masse allant de 20 à 450 unités de masse à 1 scan par seconde.

L'interprétation semi-quantitative des chromatogrammes est obtenue par simple intégration des principaux pics identifiés.

Les fragments identifiés sont attribués à 5 familles de biopolymères : les polysaccharides (PS), les protéines (PR), les aminosucres (AS), les composés poly hydroxy aromatiques (PHA) et les composés divers.

### ***Fluorescence***

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre de marque HITACHI muni d'un double monochromateur à émission et à excitation.

Les échantillons sont placés dans des cellules en quartz de 1 cm de chemin optique et thermostatés à 20°C. Les mesures ont été faites pour des bandes passantes de 4 nm et une longueur d'onde d'excitation de 313 nm, caractéristique du milieu humique [77].

### ***Analyse du potentiel de formation des AOX***

La concentration en composés organohalogénés totaux a été mesurée à l'aide d'un analyseur DORHMANN équipé d'un module d'adsorption et d'un microcoulomètre. La technique est basée sur la minéralisation par pyrolyse des composés organohalogénés après une étape de concentration par adsorption sur charbon actif suivie d'une élution des halogénures minéraux (lavage des colonnes de charbon actif par une solution de nitrate de potassium). Le dosage des halogénures est effectué par microcoulométrie. Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{g}$  équivalent  $\text{Cl.L}^{-1}$ .

Les solutions sont chlorées dans des flacons à bouchon rodé de 150 ml remplis sans air, selon les conditions opératoires suivantes :

- taux de chlore 4 mg Cl<sub>2</sub>/mg de COT, à 20°C et à l'obscurité,
- taux de contact 72 heures,
- pH 7,5 à 7,7.

Après 72 h, un volume est prélevé pour l'analyse du chlore résiduel (méthode N,N diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD)). Le reste de l'échantillon est conservé pour le dosage des organohalogénés totaux (AOX).

L'erreur systématique est de  $\pm 2 \mu\text{g C.L}^{-1}$  pour des concentrations inférieurs à  $100 \mu\text{g C.L}^{-1}$ . Pour des concentrations plus élevées, l'erreur est de 2% [100].

Deux mesures ont été réalisées pour chaque échantillon, une troisième analyse pouvant être effectuée si l'écart des deux premières valeurs est supérieur à 10 %.

### **AII.2.2. Résultats de la caractérisation des extraits**

#### ***Analyse par absorbance U.V***

La matière organique s'absorbe à la fois dans le visible et dans l'UV, sans présenter de bandes caractéristiques d'absorption. Généralement, quelle que soit la longueur d'onde, l'intensité de réponse suit l'ordre suivant :

**acide humique (AH) > acide fulvique (AF) > acide hydrophile (AHy)**

L'utilisation de l'absorbance reste néanmoins un outil intéressant. En effet, l'analyse, conduite à une longueur d'onde de 254 nm, permet d'apprécier la teneur en sites aromatiques des structures organiques [71,72].

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau AII.4. On remarque une diminution de la valeur de l'absorbance UV des extraits quand on passe des acides humiques aux acides fulviques et aux acides hydrophiles.

Comparées aux données existantes dans la littérature, les valeurs obtenues pour les eaux du barrage de Keddara sont relativement plus faibles montrant ainsi que les fractions acides humiques et fulviques présentent une faible teneur en sites aromatiques.

Notons qu'il est généralement admis que les eaux douces sont plus riches en matières organiques à structure aromatique que les eaux dures comme

celles de Keddara, dont la composition favorise la précipitation des molécules de plus haute masse moléculaire.

Tableau AII.4. Absorbance UV relative de différents extraits obtenus comparés aux valeurs de différents auteurs.

	Extraits	UV <sub>254</sub> /COT (cm <sup>-1</sup> /mg COT)
Lac Skervatjem (Norvège), Malcolm [69]	AH	0,068
	AF	0,044
	AHy	0,023
Retenue Apremont (France), Martin [49]	AH	0,048
	AF	0,034
	AHy	0,022
Rivière Ohio (USA), Reckhow <i>et al.</i> , [73]	AH	0,054
	AF	0,029
Rivière Suwannee (USA), Malcolm [69]	AF	0,040
Barrage de Ghrib (Algérie), Aouabed[101]	AH	0,024
	AF	0,022
	AHy	0,019
Barrage de Keddara (Algérie), <b>Présente étude</b>	AH	0,025
	AF	0,023
	AHy	0,018

### **Analyse élémentaire**

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents extraits hydrophobes et hydrophiles isolés sont regroupés dans le tableau AII.5.

Tableau AII.5 : Analyse élémentaire des extraits isolés des eaux de barrage de Keddara.

	C %	H %	N %	S %	O %	Résidu
Acide humique	48,26	4,18	3,96	3,02	34,34	6,24
Acide fulvique	46,88	4,60	1,23	2,16	41,64	3,49
Acide hydrophile	43,13	4,26	2,32	1,96	43,16	5, ,17

Pour une meilleure comparaison, le pourcentage de résidu (cendre) a été calculé pour atteindre sur chaque ligne un total de 100 % en considérant que les cinq éléments pris en compte sont les seuls constituants de la MON (somme égale à 100%). Le phosphore (non analysé) représente, selon THURMAN [42], un pourcentage de l'ordre de 0,1 à 0,5 %.

L'acide humique présente un pourcentage de cendre relativement important (6,24 %) confirmant le constat de THURMAN [42] que l'acide humique peut contenir plus de 5 % de résidu sec, constitué d'éléments liés de façon covalente aux matières organiques. C'est notamment le cas des argiles et de la silice que l'on retrouve dans le spectre d'infrarouge et confirmé par LEENHER [74].

Les pourcentages de cendres demeurent acceptables pour l'acide fulvique et l'acide hydrophile.

Les valeurs obtenues pour les trois extraits (Tableau II.5) sont similaires à ceux mentionnées dans la littérature avec néanmoins des valeurs pour le carbone se situant dans la limite inférieure confirmant le caractère hydrophile de la MON du barrage de Keddara.

Les acides hydrophiles contiennent moins de carbone, mais plus d'oxygène que les acides humiques et fulviques.

L'acide humique présente une teneur en azote plus élevée que les deux autres extraits, observation en accord avec les données bibliographiques [42,72].

L'acide humique englobe une fraction plus importante en soufre que les acides fulviques et hydrophiles.

Le tableau AII.6 regroupe les valeurs des rapports massiques C/O, C/N, C/H obtenues par analyse élémentaire pour les trois extraits.

L'acide hydrophile définit une fraction organique de plus forte polarité (rapport C/O plus faible) que les acides humiques et fulviques. En d'autres termes, les extraits de MON les plus riches en groupements fonctionnels oxygénés présentent un degré d'aromaticité moindre.

Le degré d'insaturation des atomes de carbone est représenté par le rapport C/H. c'est à dire que plus le rapport est élevé, plus l'aromaticité des extraits considérés est forte. Ces résultats confirment ceux obtenus par absorbance UV, en effet l'absorbance de l'acide humique > acide fulvique > acide hydrophile.

Enfin, le rapport C/N nous renseigne sur le caractère protéinique des extraits, plus le rapport C/N est faible plus l'apport en protéines et aminosucre sera important. On remarque que les acides humiques présentent une forte teneur en protéines et aminosucre, suivi des acides hydrophiles puis des acides fulviques. Ces résultats seront confirmés par pyrolyse CG/SM.

Tableau AII.6. Rapports massiques C/O ; C/H ; C/N des extraits obtenus par analyse élémentaire.

	C/O	C/H	C/N
Acide humique	1,4	11,54	12,18
Acide fulvique	1,13	10,19	38,11
Acide hydrophile	0,99	10,12	18,59

### Fluorescence

La figure AII.8 présente le spectre d'excitation corrigé de fluorescence des trois fractions isolées. Ce spectre se définit par des bandes larges d'excitation bien distinctes les unes des autres, traduisant des différences structurales notables entre les trois fractions.

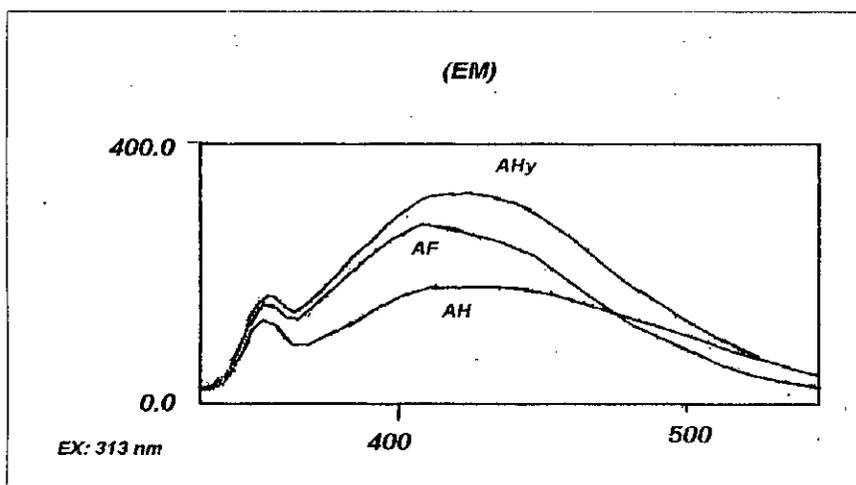


Figure AII.8. Spectre d'excitation corrigé de fluorescence des trois fractions isolées.

A partir des spectres corrigés, deux paramètres spécifiques peuvent être définis :

1. la longueur d'onde d'émission ( $\lambda_{max}$ ) qui correspond à la valeur maximale de l'intensité pour chaque spectre,

2. l'efficacité de fluorescence ( $\phi_E$ ) qui correspond au rapport des intégrales des bandes spectrales de l'extrait et d'une solution étalon de sulfate de quinine.

Le tableau AII.7 donne les valeurs des longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) et de l'efficacité de fluorescence ( $\phi_E$ ) des extraits de Keddara ainsi que ceux obtenus par BELIN *et al.*, [102].

En associant la technique d'ultrafiltration aux mesures de fluorescence, BELIN *et al.*, [77] ont montré que la longueur d'onde d'émission maximale augmente avec la masse moléculaire apparente de la matière organique, l'inverse étant observé lorsqu'on s'intéresse à l'efficacité de fluorescence.

Tableau AII.7 Valeurs de  $\lambda_{\max}$  et  $\phi_E$  pour les eaux de Keddara comparée à d'autres sources (BELIN *et al.*, [102]).

Source	Extraits	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\phi_E$ (*100)	UV/COT ( $\text{cm}^{-1}$ /mg de C)
Apremont (retenue), France	AH	470	0,4	0,05
	AF	435	0,9	0,033
	AHy	413	1,3	0,022
Suwannee (rivière), USA	AF	455	0,6	0,035
Daon (rivière), France	AH	480	0,3	0,047
	AF	456	0,8	0,036
	AHy	425	1,2	0,020
Blavet (rivière), France	AF + AH	454	0,5	0,043
	AHy	435	1,0	
Vienne (rivière), France	AF	445	0,8	0,04
Gatineau (retenue), France	AF	442	0,9	0,04
Sorme (retenue), France	AF	436	1,1	0,036
Keddara (barrage) Algérie	AH	419	1,2	0,024
	AF	417	1,2	0,023
	AHy	411	1,3	0,018

Pour les extraits de Keddara, la longueur d'onde d'émission maximale suit l'ordre :

$$\lambda_{\max}(\text{AH}) > \lambda_{\max}(\text{AF}) > \lambda_{\max}(\text{AHy})$$

Les valeurs obtenues ( $\lambda_{\max}$  et  $\phi_E$ ) pour les acides humiques et les acides fulviques sont très proches ce qui pourrait s'interpréter par des masses moléculaires comparables et donc l'absence d'acides humiques de masse moléculaire élevée.

Les valeurs de  $\lambda_{\max}$  obtenues pour les extraits de Keddara sont relativement faibles par rapport à celles trouvées dans la littérature. On serait en présence d'extraits de masse moléculaire relativement plus faible.

En effet, d'après BELIN *et al.*, [102], les longueurs d'onde d'émission, observées pour les extraits de Keddara, correspondraient à des masses moléculaires variant de 500 à 900 daltons pour les acides humiques et fulviques et de 200 à 500 daltons pour les acides hydrophiles.

La figure AII.9. donne la représentation des longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) en fonction de l'efficacité de fluorescence ( $\phi_E$ ) pour les extraits de Keddara. Les résultats obtenus par BELIN *et al.*, [102] ont été ajoutés sur cette figure. On obtient pour l'ensemble une bonne corrélation ( $R^2 = 0,9352$ ) entre ces deux paramètres.

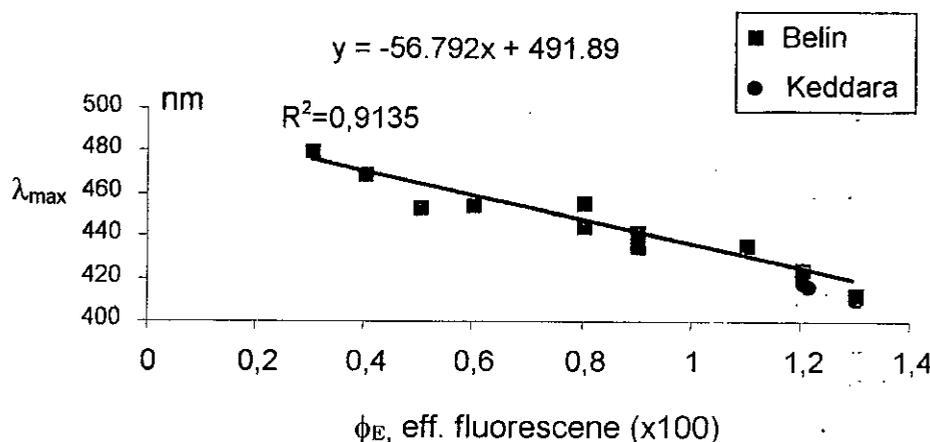


Figure AII.9. Relation entre les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) et de l'efficacité de fluorescence ( $\phi_E$ ) de différents extraits de MON.

Par ailleurs, les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\max}$ ) dépendent des caractéristiques de la matière organique notamment de l'aromaticité. En effet, BELIN *et al.* [102] concluent dans leur article que, plus le carbone aromatique est élevé (mesuré par l'absorbance UV relative, le carbone

aromatique donné par la RMN  $^{13}\text{C}$  et les PHA), plus les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\text{max}}$ ) seront élevées ce qui aura pour conséquence l'obtention de faibles valeurs de l'efficacité de fluorescence ( $\phi_E$ ).

La figure AII.10 montre que les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\text{max}}$ ) peuvent être mises en relation avec l'absorbance UV relative des extraits de Keddara et de ceux obtenus par BELIN [102], avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,8199.

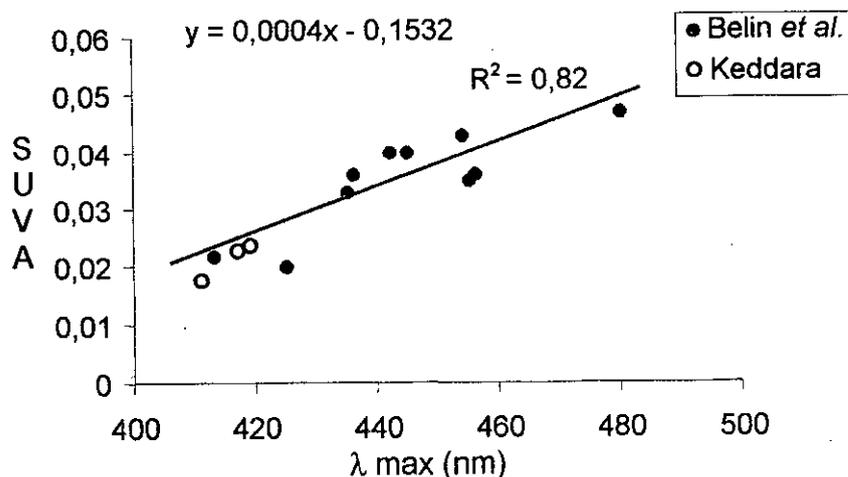


Figure AII.10. Relation entre l'absorbance UV relative et les longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de différents extraits de MON.

### **Distribution des masses moléculaires apparentes**

La distribution des masses moléculaires apparentes de la matière organique (caractérisée par le COT et l'absorbance UV) dans les eaux de Keddara est présentée dans le tableau AII.8.

Il faut préciser que l'étude de la distribution des masses moléculaires apparentes par la méthode d'ultrafiltration mise en œuvre n'a été effectuée que dans le but d'apporter une donnée supplémentaire à la caractérisation de l'eau de barrage étudiée et en aucun cas pour apprécier la masse moléculaire apparente des MON de ces eaux.

Les composés de masses moléculaires apparentes inférieures à 1000 daltons constituent la fraction majoritaire de la fraction organique dans

chacun des trois extraits (77,4 à 87,8% s'agissant du COT ; 61,2 à 75,4% pour l'absorbance UV).

Tableau AII.8. Répartition des masses moléculaires apparentes des trois extraits.

		Distribution des masses moléculaires apparentes (%)	
		< 1000 Daltons	< 10.000 Daltons
Acide Humique	COT	77,4	81,6
	U.V	61,2	68,3
Acide Fulvique	COT	83	87,9
	U.V	65,5	83,7
Acide Hydrophile	COT	87,8	95,6
	U.V	75,4	86,2

L'acide humique constitue la fraction dont la masse moléculaire apparente supérieure à 10.000 daltons est la plus importante.

Les masses moléculaires apparentes relativement faibles sont en accord avec les résultats trouvés par fluorescence (faibles valeurs des longueurs d'onde d'émission ( $\lambda_{max}$ )).

Notons que ces résultats sont en accord avec la bibliographie qui mentionne des masses moléculaires généralement inférieures à 10.000 daltons pour les substances humiques aquatiques [68], néanmoins la fraction inférieure à 1000 daltons est plus importante dans nos extraits que ce qu'ont mentionné BELIN [77] et MARTIN [49], utilisant, bien évidemment le même procédé de fractionnement.

Les récents travaux de CROUE [103], reportés sur le tableau II.8, montrent que les masses moléculaires (obtenues par chromatographie à perméation de gel) des acides hydrophobes (retenu sur XAD-8) sont respectivement de 1657 et 1029 daltons pour les eaux des rivières de Suwannee (SW, USA) et de South platte (SP, USA). Pour les acides hydrophiles de la rivière de Suwannee, la masse moléculaire est de 1235

daltons. Il est important de signaler que les eaux de la rivière South Platte (Colorado) présentent un caractère hydrophile contrairement aux eaux de la rivière de Suwannee où prédomine la fraction des hydrophobes.

En ce qui concerne les extraits du barrage de Keddara, on retrouve cette correspondance entre la masse moléculaire apparente relativement faible et le caractère hydrophile de la MON.

Tableau AII.9. Caractéristiques structurales des fractions de MON des eaux de Rivière de Suwannee (SW) et South Platte (SP), CROUE [103].

Fraction	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	SUVA $\text{cm}^{-1}/\text{mgC}$	Mw (daltons)	Fluo. Emis. $\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Acide hydrophobe, SW	47,9	0,7	4,1	41,3	0,046	1657	442
Acide hydrophobe, SP	43	1,3	4,0	46,5	0,027	1235	438
Acide hydrophile, SW	47,2	1,1	4,9	36,8	0,029	1029	nd

nd : non déterminé

### Infrarouge

Cette méthode permet la détection qualitative des groupements fonctionnels de la matière organique. Les spectres infrarouges obtenus pour les trois fractions (Figure AII.11) mettent en évidence les principales bandes attribuées aux structures prédominantes de la matière organique (Tableau AII.10).

Tableau AII.10. Localisation (en nombre d'onde) des bandes d'adsorption infrarouge communes aux trois extraits.

	3400 $\text{cm}^{-1}$	2900 $\text{cm}^{-1}$	1700 $\text{cm}^{-1}$	1400 $\text{cm}^{-1}$	1100 $\text{cm}^{-1}$
Acide humique	3363,6	2926,3	1655,3	1406,3	1033,7
Acide fulvique	3403,2	2931,0	1719,9	1411,8	1141,1
Acide hydrophile	3416,8	2941,5	1722,6	1404,6	1139,6

On peut assigner certaines caractéristiques aux molécules extraites :

1. *Bande 3400  $\text{cm}^{-1}$* : bande des hydroxyles liés qui peuvent être attribués à divers groupements fonctionnels : Alcool, Phénol et acide organique,
2. *Bande 2900  $\text{cm}^{-1}$* : bande d'absorption due aux groupements aliphatiques  $-\text{CH}$  constituant des  $-\text{CH}_2-$  et des  $-\text{CH}_3-$ ,
3. *Bande 1700  $\text{cm}^{-1}$* :  $\text{COOH}$  libres vers  $1725 \text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C}=\text{O}$  (vers  $1650-1700 \text{ cm}^{-1}$ ),

Toutefois, il est important de souligner que dans le cas des eaux de Keddara, les acides hydrophiles doivent être considérés comme des précurseurs importants des TOX des eaux naturelles.

En effet, puisque la répartition de la fraction des acides hydrophiles représente 19% du total pour un PFTOX de 67,5  $\mu\text{gCl}/\text{mg COT}$ , elle renferme donc une part plus grande de précurseur des composés organohalogénés par rapport à l'acide humique dont la fraction ne représente que 11% du total pour un PFTOX de 102  $\mu\text{gCl}/\text{mg COT}$  (Figure AII.12).

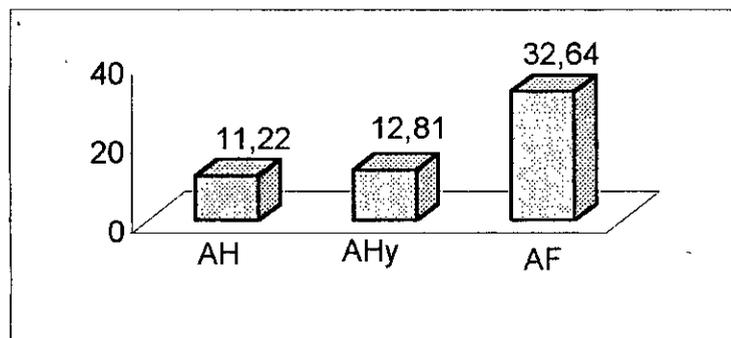


Figure AII.12. Distribution des précurseurs de TOX dans les extraits de l'eau de Keddara.

Tableau AII.11 : Valeurs des potentiels de formation des organohalogénés (PFTOX) et de la demande en chlore des extraits.

	Acide Humique (11%)	Acide fulvique (34%)	Acide hydrophile (19%)	Eau brute
PFTOX ( $\mu\text{gCl}/\text{mg COT}$ )	102	96,0	67,4	95-130
Demande en Chlore ( $\text{mg Cl}_2/\text{mg COT}$ )	2,3	1,5	1,3	/
Distribution des précurseurs*	11,22	32,64	12,81	/

\*la distribution des précurseurs est obtenue en multipliant le PFTOX par le pourcentage de chaque extrait.

### Analyse pyrolyse CG/SM

#### a) approche qualitative

Les trois extraits obtenus ont été analysés par pyrolyse CG/SM. Par rapport aux autres techniques de caractérisation, la pyrolyse CG/SM se révèle être une approche indirecte puisqu'elle consiste en l'identification de

4. *Bande 1400 cm<sup>-1</sup>*: bande d'adsorption due aux groupements CH aliphatiques qui confirme la bande 2900 cm<sup>-1</sup>,
5. *Bande 1100 cm<sup>-1</sup>*: bande très complexe et difficilement caractérisable où se superposent l'adsorption des silicates (1030 cm<sup>-1</sup>), des liaisons C-O (éthers) à 1200cm<sup>-1</sup>, les alcools absorbent dans cette région mais leur présence doit être confirmée par le pic à 1400 cm<sup>-1</sup>.

Pour l'acide humique, le pic à 1033,7 cm<sup>-1</sup> correspond à la silice (confirmé par le pic à 471,9 cm<sup>-1</sup>), on note aussi la présence d'argile (pics à 3620,6 cm<sup>-1</sup> et 534,9 cm<sup>-1</sup>). Ces deux composés se retrouvent souvent dans l'acide humique selon LEENHEER [74]. Pour les acides fulvique et hydrophile cette bande correspond aux alcools ou esters.

Le caractère plus aromatique de l'acide humique est confirmé par le pic à 1261,7 cm<sup>-1</sup> qui correspond au C-O des phénols.

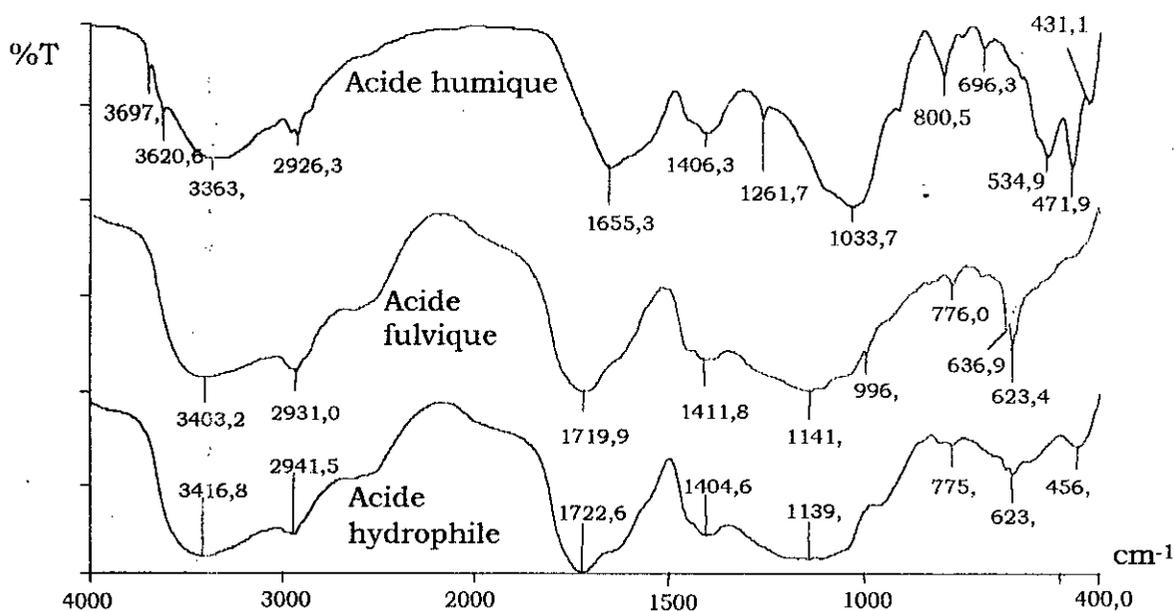


Figure AII.11. Spectres Infrarouge des extraits isolés de l'eau de Keddara.

#### **Potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX)**

Le potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX) des acides humiques est supérieur à celui des acides fulviques eux-mêmes supérieurs à celui des acides hydrophiles. Les plages des valeurs couvertes par nos résultats correspondent à des valeurs faibles par rapport à la littérature (Tableau AII.11).

structures organiques simples qui résultent de la dégradation thermique des matrices organiques complexes.

BRUCHET *et al.*, [50], attribuent l'appartenance des nombreuses structures identifiables à quatre classes de biopolymères. Il s'agit de :

1. poly hydroxy aromatiques (PHA),
2. polysaccharides (PS),
3. protéines (PR),
4. aminosucres (AS).

Le tableau AII.12 regroupe la liste des principaux composés, identifiés à partir des pyrochromatogrammes, ainsi que les classes de composés dont ils peuvent être issus.

Les pyrochromatogrammes des trois extraits de Keddara sont présentés sur les Figures AII.13 à A.II15.

Les pyrochromatogrammes obtenus sont comparables à ceux des fractions équivalentes isolées à partir d'autres milieux [49,56,58,69].

Pour les trois extraits, l'intensité des pics du phénol, du *para* et du *métacrésol* traduit la présence de structures poly hydroxy aromatiques dans la matrice organique. Le pic de l'acétamide est plus marqué pour les acides humiques et hydrophiles traduisant une prédominance de structure aminosucres dans leur matrice contrairement aux acides fulviques.

Dans le pyrochromatogramme des acides humiques, l'empreinte protéique, traduite par la présence des pics d'acétonitrile et de pyrole, est très supérieure à celle observée pour les deux autres fractions.

L'intensité du pic du benzène est plus importante pour les acides hydrophiles traduisant une prédominance de structures aromatiques non substituées (aliphatique).

Comparativement, la pyrolyse des acides fulviques est marquée par l'apparition du pic de l'acide butenoïque. La nature des composés dont est issu cet acide est encore mal définie. Cependant, il pourrait dériver de sucres, issus de la dégradation des bactéries ou être un indicateur

Tableau AII.12. Surface relative des pics des sous-produits de pyrolyse CG/SM majoritaires observés dans les trois extraits et classes de biopolymères auxquelles ils appartiennent.

Composés	Acide fulvique	Acide humique	Acide Hydrophile
CO <sub>2</sub>	167	117	190
Benzène, ANS	90	44	127
Acetonitrile, PR	15	29	54
Toluène, PR	75	54	79
Pyridine, PR	10	12	24
Méthylpyridine, PR	10	9	22
Styrène, ANS	11	15	15
Méthylpyridine, PR	2	4	4
Hydroxypropanone, PS	4	8	10
Méthystyrène, ANS	12	2	15
2-Méthylfuranne, PS	13	11	20
2-Méthyl 2-cyclopentène 1-one, PS	23	7	33
Furfural, PS	2	10	
Acide acétique	94	31	175
Furaldehyde, PS	68	18	15
Indène, P S	13	6	20
2-Acetylfuranne, PS	15	5	11
3-Méthyl 2-cyclopentène 1-one, PS	22	7	33
Pyrole, PR	10	27	23 *
Acide propionique	7	4	8
Méthylpyrole, PR	4	15	12
Méthylfurfural, PS	42	11	36
Furfuryl alcool (bactéries)		9	
Benzonitrile, PR	11	7	14
Acétophénone	15	7	24
Naphtalène, ANS	4	6	44
Acétamide, AS	20	42	101
Acide butenoïque (Bactéries)	78	3	9
1-Méthylnaphtalène, ANS	14	7	12
2-Méthylnaphtalène, ANS	33	5	36
Phénol, PHA	114	80	103
Paracrésol, PHA	44	32	46
Métacrésol, PHA	31	5	34
Indole, PR	3	18	2
Méthyl indole, PR		7	

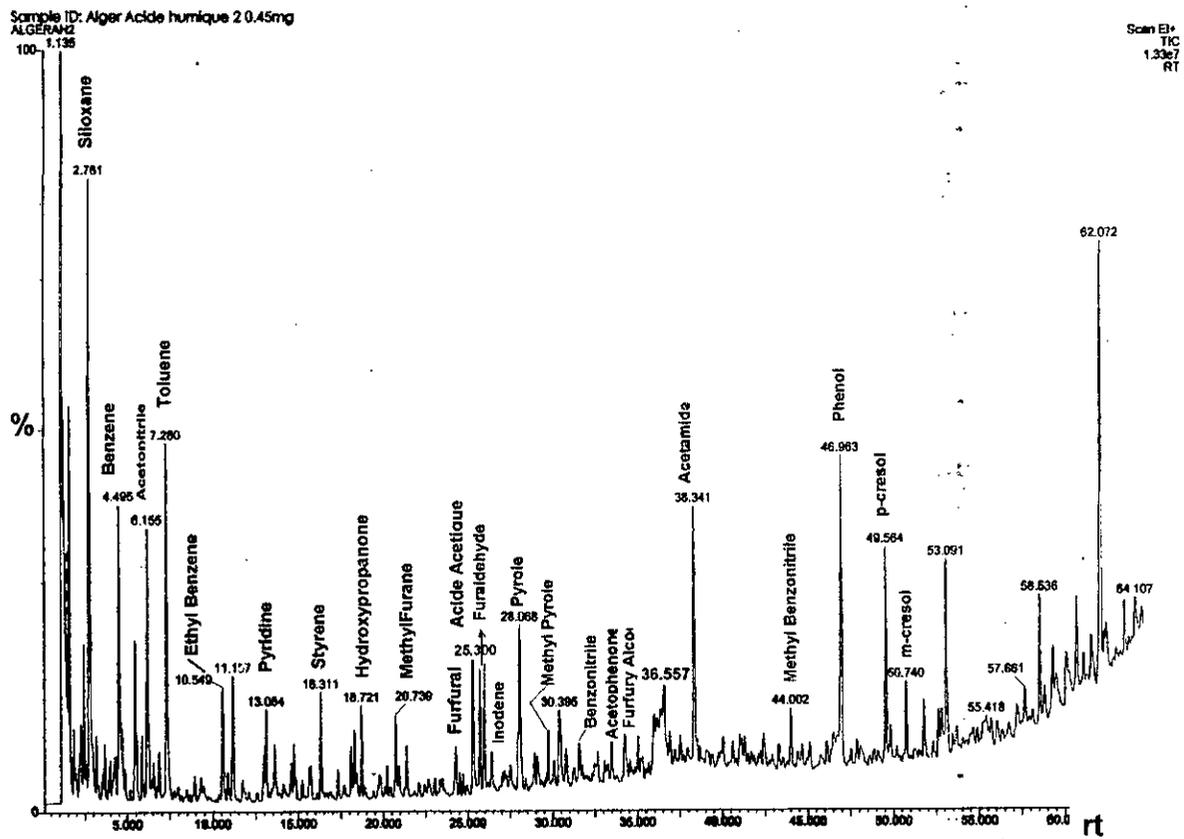


Fig. AII.13. Pyrochromatogramme de l'acide humique.



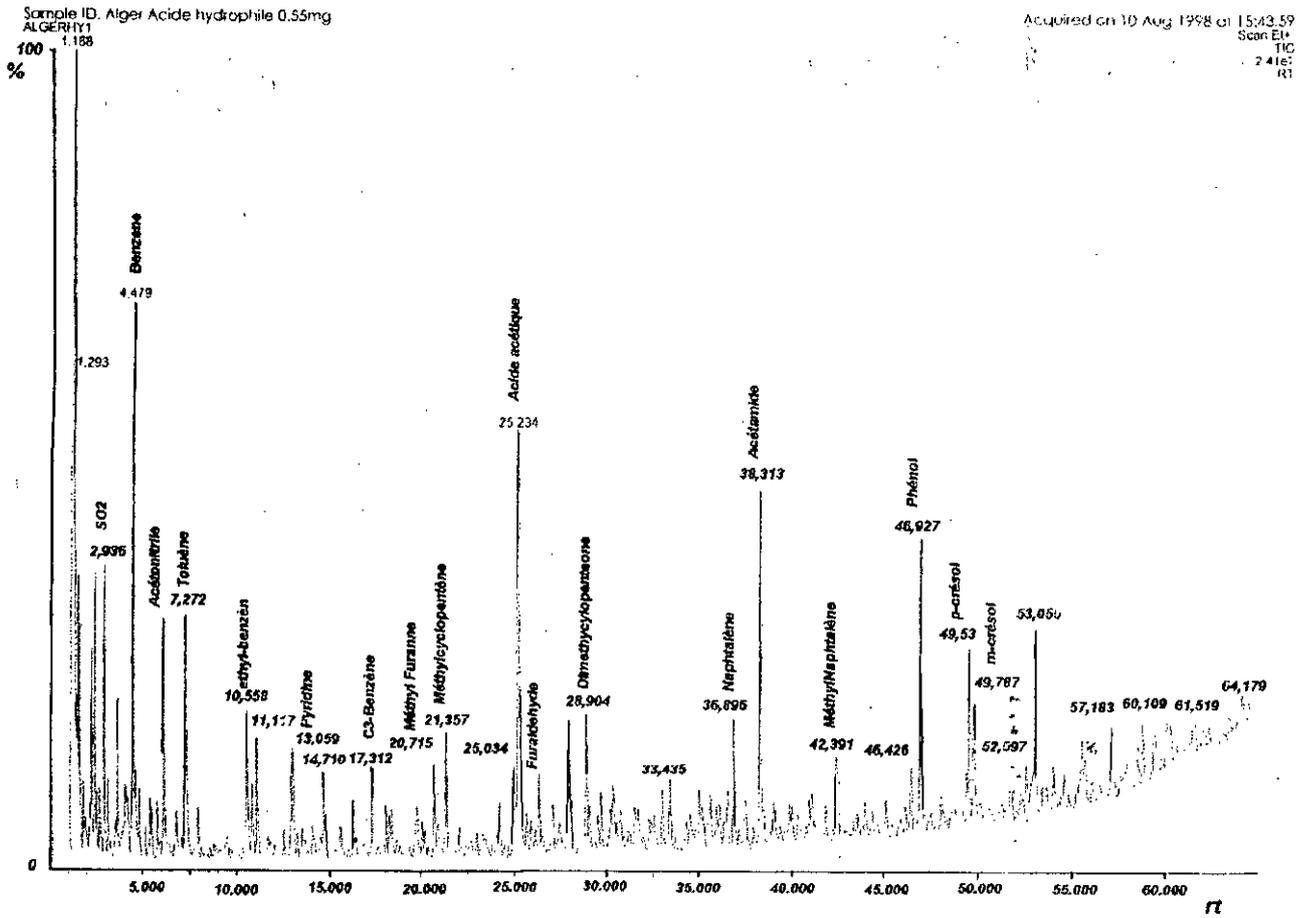


Fig. AII.15. Pyrochromatogramme de l'acide hydrophile.

de présence de lipides.

Parmi les composés divers, l'acide acétique présente des pics importants dans les trois extraits. La présence de ce fragment de pyrolyse difficilement attribuable à une structure chimique spécifique est généralement observée dans les eaux marquées par une forte production algale. Il pourrait donc dériver soit, d'une structure aliphatique très substituée par des atomes d'oxygènes ou être issu de polysaccharides ou de molécules riches en atome d'oxygène.

Enfin, un certain pourcentage de carbone de la MON est transformé en CO<sub>2</sub>. La nature des composés dont est issu le CO<sub>2</sub> est difficile à quantifier. Cependant, il pourrait provenir de la dégradation des carbones carboxyliques de la matrice organique.

#### *b) approche semi-quantitative*

La contribution relative, exprimée en pour cent, de chacune des classes de biopolymères a été calculée par une version modifiée [56] de la méthode de calcul proposée par BRUCHET *et al.*, [50].

En effet, LABOUYRIE-ROUILLER [56] dans sa version modifiée a introduit une cinquième classe de composés. Il s'agit de la classe des aromatiques non substitués (ANS).

La méthode de calcul consiste, dans un premier temps, à additionner la surface relative des pics de tous les sous-produits identifiés de la pyrolyse constituant ainsi la somme totale. Les sous-produits de la pyrolyse sont alors regroupés en 6 classes de composés :

1. Les poly hydroxy aromatiques (PHA) qui correspondent à la somme des surfaces relatives des phénols, du para et métacrésol, rapportée à la somme totale ;
2. Les composés aromatiques non substitués (ANS) regroupent tous les benzènes, le styrène, les naphthalènes dont la somme des aires est divisée par la somme totale ;
3. Les protéines (PR) dont le pourcentage est calculé selon le même principe à partir des benzènes, nitriles, pyridines, pyroles et indoles ;

4. Les polysaccharides (PS) dont le pourcentage est calculé à partir des furannes, cyclopentenones, propanones, indènes et furfurals ;
5. Les aminosucres (AS) dont le pourcentage est calculé à partir des acétamides et des propanamides.
6. La classe de composés d'origine inconnue représente le complément à 100 % après addition des pourcentages calculés pour chacune des 5 classes de composés.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau AII.13 et illustrer par la figure AII.16 qui donne l'histogramme des contributions relatives (%) de chacune des classes de biopolymères.

Les acides hydrophiles constituent la structure la plus riche en dérivés aromatiques non substitués et aminosucres. Les acides humiques sont de structure à prédominance protéine alors que les acides fulviques le sont en polysaccharides.

Les acides hydrophiles sont les plus pauvres en poly hydroxy aromatiques comparativement aux acides humiques et fulviques de même répartition. Les aromatiques non substitués représentent une part importante des structures des trois fractions (confirmant l'analyse par infrarouge).

Ce résultat met en évidence le fait que la matière organique naturelle présente un caractère aussi bien aromatique qu'aliphatique.

Tableau AII.13. Contribution relative des biopolymères dans la structure des extraits du barrage de Keddara.

Biopolymères	Acides fulviques	Acides Humiques	Acides hydrophiles
Polysaccharides, PS	22,2	14,9	15,3
Protéines, PR	15,4	32,7	20,2
Aminosucres, AS	2,2	7,5	8,7
Aromatiques non substitués, ANS	18,0	14,2	21,4
Poly hydroxy aromatiques, PHA	20,8	21,0	15,8
Divers	21,3	9,7	18,6
Total	100	100	100

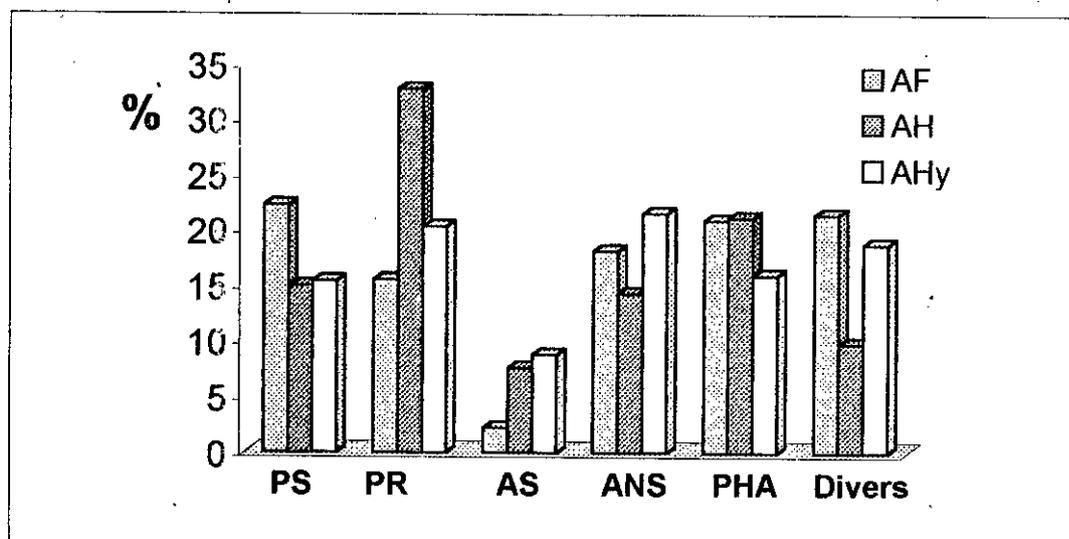


Figure AII.16. Contributions relatives (%) de chacune des classes de biopolymères dans les trois extraits.

### AII.2.3. Signification et complémentarité des outils de la caractérisation

#### **Relation entre absorbance UV relative à 254 nm et pyrolyse CG/SM**

Bien que le couplage pyrolyse CG/SM ne puisse pas être reconnu comme une méthode d'analyse quantitative, mais plutôt semi-quantitative, des relations satisfaisantes peuvent être établies avec des paramètres analytiques plus spécifiques comme l'absorbance UV et l'analyse élémentaire.

Dans l'étude menée sur cinq types d'extraits de MON en utilisant deux techniques de caractérisation notamment la pyrolyse CG/SM et la RMN  $^{13}\text{C}$ , HARRINGTON *et al.*, [104] ont abouti aux conclusions suivantes, à savoir que, les pics normalisés du phénol et des PHA sont de très bons indicateurs du carbone aromatique alors que le pic du  $\text{CO}_2$  indique la présence du carbone carboxylique lorsqu'on utilise la pyrolyse CG/SM.

Par ailleurs, le pic normalisé du phénol est un très bon indicateur de la réactivité de l'extrait avec le chlore.

Toujours d'après ces derniers auteurs [104], une bonne corrélation ( $> 0,8$ ) existe entre les fractions poly hydroxy aromatiques et le degré d'aromaticité,

apprécié à partir de l'absorbance relative. Les résultats obtenus pour les trois extraits sont reportés dans le tableau AII.14 et illustré par la figure AII.17.

On observe une augmentation des PHA et du pic normalisé du phénol avec l'augmentation de l'absorbance relative comme l'a déjà souligné LABOUYRIE-ROUILLIER [56].

Tableau AII.14. Relation entre l'absorbance relative, les PHA et les phénols.

	Pic normalisé du phénol*	PHA (%)	UV/COT (cm <sup>-1</sup> .L/mg COT)
Acide humique	12,54	21,0	0,024
Acide fulvique	14,36	20,8	0,023
Acide hydrophile	8,78	15,8	0,018

\* le pic normalisé du phénol correspond à la surface du pic du phénol divisé par la surface totale.

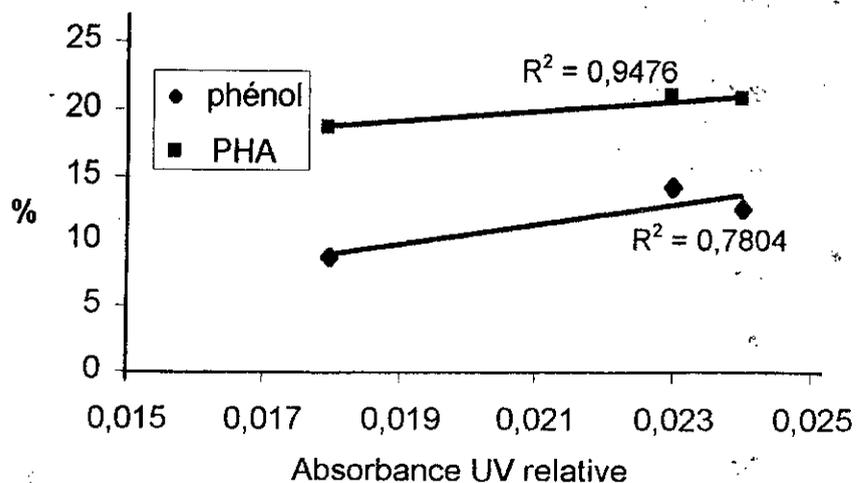


Figure AII.17. Relation entre le pic normalisé du phénol et des PHA et l'absorbance UV relative des extraits de Keddara.

### **Relation entre absorbance UV relative à 254 nm et potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX)**

Plusieurs auteurs s'accordent pour conclure à l'existence d'une relation entre la présence de structures aromatiques dans la structure de la matrice organique et leur réactivité avec les oxydants tel que le chlore. D'après RECKHOW *et al.*, [73], les substances humiques sont des précurseurs importants de TOX puisqu'elles renferment des sites aromatiques dans leur structure.

La figure AII.18 montre une bonne corrélation entre le PFTOX et l'absorbance UV des extraits du barrage de Keddara confirmant l'importance de l'aromaticité lors de la formation des sous-produits de désinfection et ceci quel que soit l'extrait considéré.

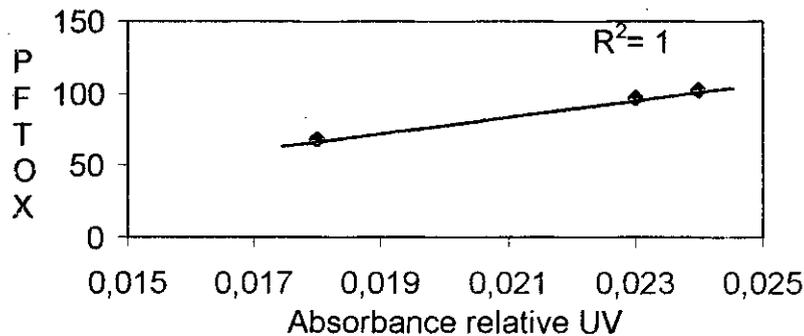


Figure AII.18. Relation entre le potentiel de formation des organohalogénés et l'absorbance UV relative des extraits de Keddara.

L'existence d'une relation générale entre le potentiel de formation des organohalogénés et l'absorbance UV relative à 254 nm peut être discutée à partir de la figure AII.19 où ont été regroupés des résultats obtenus par différents auteurs [49,56,73].

Si, globalement, on observe que la formation de sous-produits de chloration augmente avec l'absorbance UV relative, il est clair que ces relations sont mieux vérifiées lorsque chaque source de MON est considérée individuellement.

Les sites précurseurs de composés organohalogénés sont donc spécifiques de chaque source. Cette spécificité se retrouve pour chacune des fractions constitutives des MON.

Ces résultats mettent en évidence les limites de l'utilisation de l'absorbance UV relative à 254 nm comme indicateur de la qualité des sites précurseurs de composés organohalogénés.

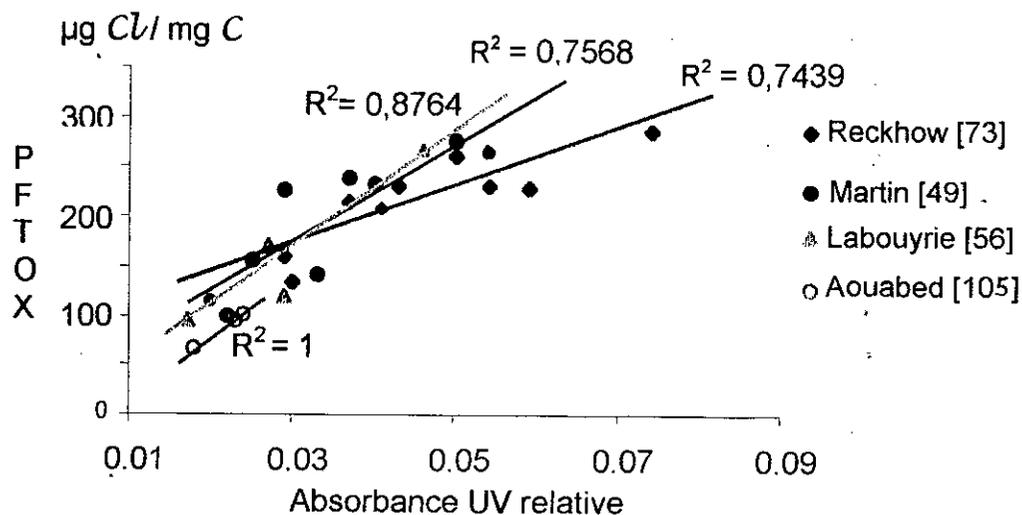


Figure AII.19. Corrélation entre le potentiel de formation des organohalogénés et l'absorbance UV relative pour différents extraits.

#### **Absorbance UV relative à 254 nm et analyse élémentaire**

Reconnue comme paramètre déterminant du degré d'aromaticité des structures organiques complexes, l'absorbance UV relative des extraits de Keddara a été mise en relation avec les rapports massiques suivants : C/H, C/O, C/N. Ces rapports sont calculés à partir des données de l'analyse élémentaire, indicateurs du degré d'hydrophobicité des extraits. Les figures AII.20, AII.21 et AII.22 représentent la variation de ces rapports en fonction de l'absorbance UV relative pour les eaux de Keddara ainsi que celles obtenues par différents auteurs (voir aussi Tableau AII.15).

Le degré d'insaturation des atomes de carbone est représenté par le rapport C/H. Il apparaît nettement que, plus ce paramètre augmente, c'est-à-dire C/H élevé, plus l'aromaticité des extraits considérés est forte.

Dans le même ordre d'idée, la figure AII.21 montre, pour les fractions acides (dominantes des MON des eaux), que l'absorbance UV relative est plus forte pour les extraits dont le rapport C/O est le plus élevé. En d'autres termes, les fractions de MON les plus riches en groupements fonctionnels oxygénés présentent un degré d'aromaticité moindre.

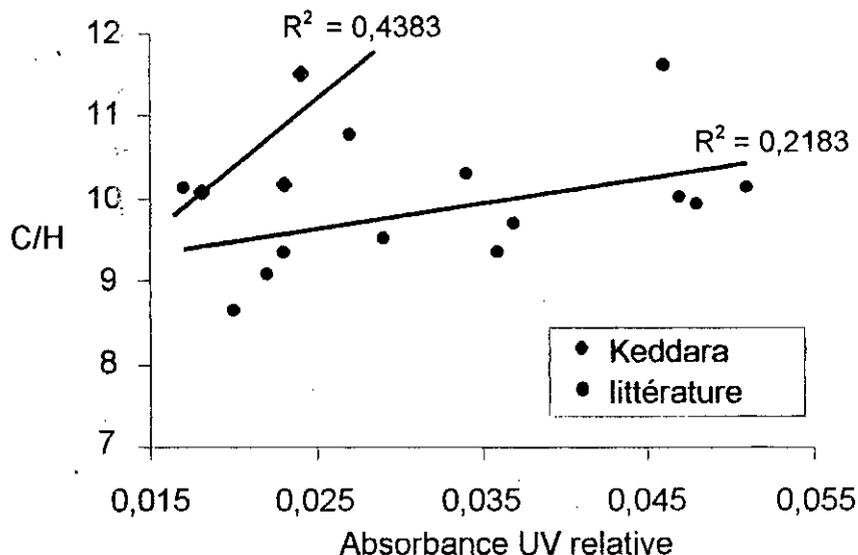


Figure AII.20. Relation entre le rapport C/H et l'absorbance UV relative à 254 nm des extraits de Keddara et de la littérature.

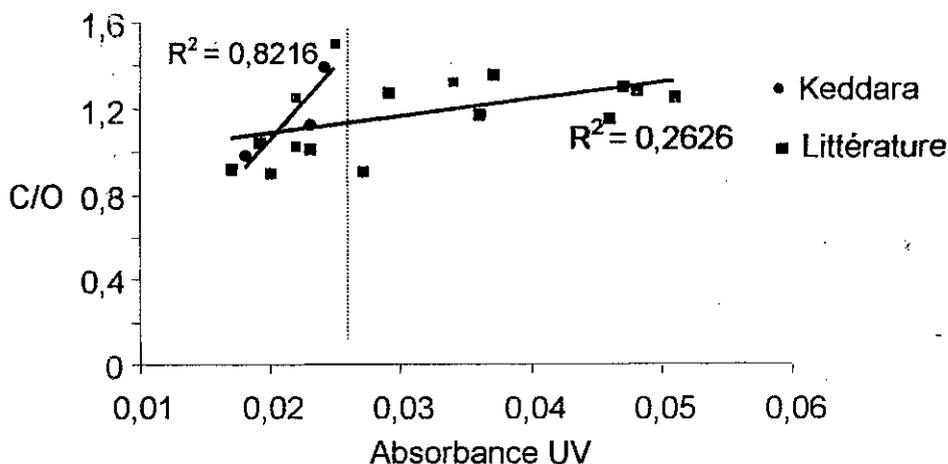


Figure AII.21. Relation entre le rapport C/O et l'absorbance UV relative à 254 nm des extraits des eaux Keddara et de la littérature.

La présence plus importante d'oxygène dans la structure de MON étant synonyme de plus grande solubilité. Cette relation justifie à nouveau l'association du caractère hydrophobe à la notion d'aromaticité.

La figure AII.22 montre également que l'absorbance UV relative à 254 nm peut être corrélée au rapport C/N. Ce type de relation permet de montrer que l'azote est principalement intégré au niveau des structures aliphatiques. D'un point de vue plus général, les MON dissoutes d'eaux de surface, dont

l'origine est dominée par un apport terrestre allochtone, possèdent un degré d'aromaticité et un rapport C/N élevés à l'inverse de milieux aquatiques à forte activité algale (apport autochtone).

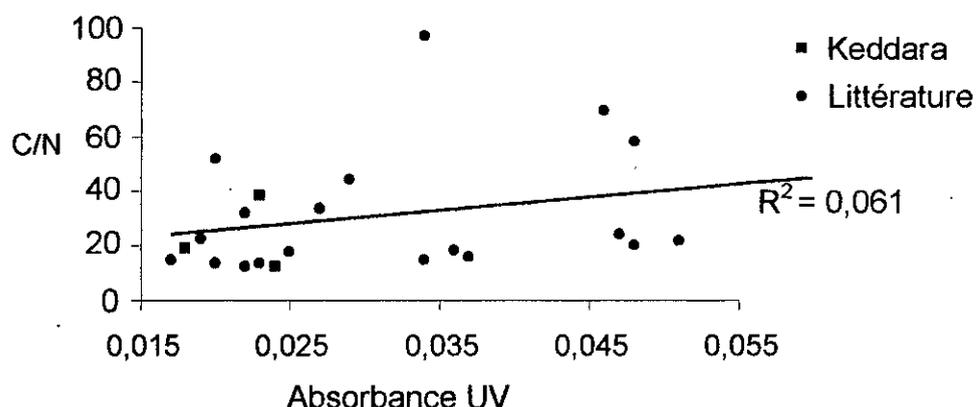


Figure AII.22. Relation entre le rapport C/N et l'absorbance UV relative à 254 nm des extraits de Keddara et de la littérature.

Au travers de ces différentes corrélations, il est possible de conclure à la relation relativement proportionnelle entre la nature hydrophobe d'une molécule et son caractère aromatique associé à une réduction du nombre d'atomes d'hydrogène, oxygène et d'azote par rapport au nombre d'atomes de carbone. Les eaux de barrage de Keddara, caractérisées par les faibles valeurs de ces différents rapports, montre un caractère hydrophile et aromatique moins marqué (Tableau AII.15).

Tableau AII.15. Absorbance UV relative des extraits de Keddara et rapports massiques.

Source		C/O	C/N	C/H	UV/COT
Retenue d'Apremont, France (Nov. 1990) Martin [49]	AF	1,29	19,88	9,94	0,034
	AH	1,33	15,00	10,31	0,048
	AHy	1,026	12,2	9,10	0,022
Retenue d'Apremont, France (Avril 1991) Martin [49]	AF	1,37	9,69	15,75	0,037
	AH	1,264	10,14	22,04	0,051
	AHy	1,02	9,35	13,58	0,023
Rivière de Mayenne, France, Martin [49]	AF	1,31	23,86	10,02	0,036
	AH	1,17	18,00	9,35	0,047
	AHy	0,908	13,25	8,65	0,02
Rivière Suwanee, USA, Labouyrie [56]	SH	1,16	69,5	11,61	0,046
	AHy	0,92	33,61	10,78	0,027
Rivière South Platte, USA, Labouyrie [56]	SH*	1,28	44,1	9,52	0,029
	AHy	0,93	14,9	10,13	0,017
Barrage Ghrib, Algérie, Aouabed [101]	AF	1,25	31,91	9,49	0,022
	AH	1,51	17,61	10,7	0,025
	AHy	1,05	22,62	8,78	0,019
Barrage de Keddara, Algérie, Aouabed [105]	AF	1,13	38,11	10,19	0,023
	AH	1,4	12,58	11,54	0,024
	AHy	0,99	18,59	10,12	0,018

\*SH substance humique qui correspond aux HPOA (portion du COD qui s'adsorbe sur l'XAD8 à pH2 et éluee à pH13)

### **Relation entre potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX) et pyrolyse CG/SM**

D'après HARRINGTON *et al.*, [104], le pic normalisé du phénol est un très bon indicateur de la réactivité de l'extrait avec le chlore. Bien que les coefficients de corrélation obtenus soient compris entre 0,675 et 0,0808, l'auteur conclut que ce fragment de pyrolyse est un indicateur qualitatif de la réactivité avec le chlore.

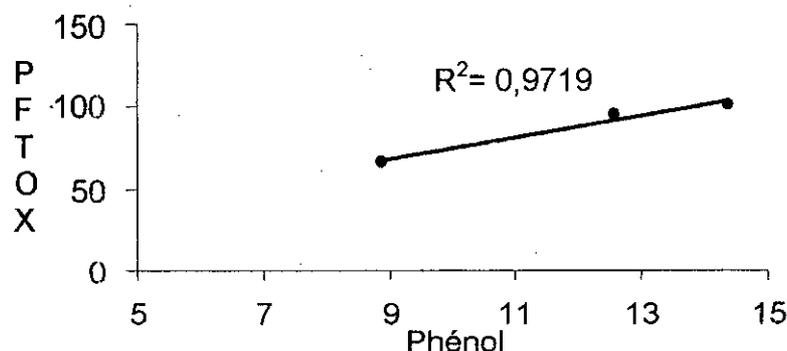


Figure AII.23. Relation entre le potentiel de formation des organohalogénés et le pic relatif du phénol des extraits de Keddara.

Cette relation, jugée satisfaisante, entre le PFTOX et le pic normalisé du phénol dans la structure des MON ( $R^2 = 0,972$ , Fig. II.23) peut masquer néanmoins des différences importantes en ce qui concerne la nature des sites réactifs. En effet, LABOUYRIE-ROUILLER [56] a montré que la contribution des THM (i.e. chloroforme) aux AOX est significativement plus importante dans la matrice de l'eau de la rivière de South Platte que dans celle de la rivière Suwannee avec toutefois une bonne corrélation entre le PFTOX et le pourcentage de carbone phénolique dans la structure des MON ( $R^2 = 0,88$ ) pour les deux sources.

Plusieurs éléments peuvent contribuer à cette différence. Le premier d'entre eux est celui relatif au caractère plus hydrophile des matières organiques de South Platte présentant de ce fait une structure moins polymérique de masse moléculaire apparente plus faible.

### **Relation entre analyse élémentaire et pyrolyse CG/SM**

Par ailleurs, le rapport C/N, obtenu à partir de l'analyse élémentaire, peut être mis en relation avec la somme des répartitions relatives en protéine et

en aminosucres [56], signifiant ainsi, que ces deux classes de biopolymères constituent l'apport essentiel en azote des matières organiques naturelles. Le tableau AII.16 montre que l'acide humique présente la plus forte teneur en protéines et aminosucres (40,2 %), suivi de l'acide hydrophile (28,9) et enfin, de l'acide fulvique à 17,6 %.

Tableau AII.16. Relation entre les différents paramètres de caractérisation.

	C/N	PR + AS (%)
Acide humique	12,18	40,2
Acide fulvique	38,11	17,6
Acide hydrophile	18,59	28,9

### **AII.3 Conclusion**

La mise en œuvre de l'adsorption sur résines macroporeuses XAD-8 et XAD-4 en série a permis de fractionner la matière organique en acide humique (11,4 %), acide fulvique (33,9 %) et acide hydrophile (19,1 %), pour un rendement global d'extraction de 64,4 %.

Les eaux de Keddara ont un caractère hydrophile : il y a prédominance des acides hydrophiles (55%) par rapport aux acides hydrophobes (45 %).

Les caractérisations effectuées ont montré que les extraits obtenus présentent une aromaticité et des masses moléculaires relativement faibles.

Par ailleurs, l'absorbance UV relative (0,016 à 0,024 cm<sup>-1</sup>/mg de C), le potentiel de formation des AOX (67,4 à 102 µg Cl/mg COT) ainsi que les PHA (15,8 à 20,8 %) mettent en évidence le faible degré d'aromaticité des extraits.

En outre, la répartition des masses moléculaires, ainsi que la fluorescence et l'absorbance relative montrent bien que les extraits obtenus, sont à faibles masses moléculaires.

L'analyse par pyrolyse CG/SM montre que les fractions extraites présentent un caractère aussi bien aliphatique qu'aromatique. L'acide humique est de structure à prédominance protéinique avec une valeur élevée

en PHA. L'acide fulvique de même pourcentage en PHA est plus riche en polysaccharides. Enfin, l'acide hydrophile pauvre en PHA, présente des proportions plus importantes en aromatiques non substitués et en aminosucres.

La pyrolyse CG/SM a permis aussi de confirmer les analyses obtenues par l'absorption UV relative, infrarouge et par l'analyse élémentaire.

L'établissement de corrélation entre les différents paramètres de caractérisation n'a pas permis d'obtenir des corrélations globales entre différentes sources, traduisant l'importance de l'origine et de la nature des MON d'une eau. Si globalement on remarque par exemple que le potentiel de formation des organohalogénés (PFTOX) augmente avec absorbance UV relative à 254 nm, les relations sont mieux vérifiées lorsque chaque source est considérée individuellement. Les sites précurseurs de composés organohalogénés (PFTOX) sont donc spécifiques de chaque source, spécificité se retrouvant au niveau de chaque fraction constitutive des MON. De nombreuses recherches sont donc nécessaires, particulièrement au niveau des corrélations entre l'analyse de types « lourds » et les outils simples comme l'absorbance UV, la fluorescence, et le potentiel de formation de TOX.

Parmi les résultats obtenus, ceux de l'absorption UV confirment que celle-ci peut constituer un bon indicateur de la matière organique mais ne peut être mise en relation de façon stricte avec les autres paramètres mesurés.

Les eaux du barrage de Keddara ont une spécificité mise en évidence par la nature des MON. Les faibles masses moléculaires et la faible aromaticité sont dues essentiellement aux différents mécanismes de coagulation-floculation et décantation qui ont lieu au sein du barrage de Keddara.

Avec une charge hydraulique faible et un temps de séjour élevé, le barrage de Keddara est un bassin non seulement de décantation mais aussi de coagulation-floculation [106]. La très faible valeur de la turbidité montre bien que les particules colloïdales argileuses peuvent décanter entraînant une partie de la MON. Par ailleurs, la dureté élevée de l'eau brute due aux ions

bivalents  $Mg^{2-}$  et  $Ca^{2-}$  dans l'eau tendent à déstabiliser les particules et accroître leurs agglomérations compensant ainsi dans une certaine mesure les effets stabilisant de la matière organique. BUFFLE *et al.*, [107,108] ont montré que les précipités de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ) peuvent adsorber de 20 à 30 % de matière organique pédogénique.

Selon DAVISON *et al.*, [109] et BUFFLE *et al.*, [108], une partie de la matière organique peut être adsorbée sur les floccs d'hydroxyde de fer ou d'oxyde de manganèse, formés dans les interphases oxie - anoxie et pouvant être libérer au fond (interphase anaérobie) puisque le fer est réduit en fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et le manganèse en  $Mn^{2+}$ . Ce phénomène observé au niveau du barrage de Keddara a obligé les gestionnaires de l'usine d'eau potable d'Alger de se doter d'un poste d'oxydation au permanganate de potassium pour oxyder le manganèse pendant les périodes où le barrage est à son plus bas niveau.

**Partie BI**

**Coagulation-floculation de la  
matière organique naturelle  
dissoute dans les eaux de surface**

## **BI.1. Coagulation-floculation de la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface**

### **BI.1.1. Théorie de la coagulation de la MON**

Le principal objectif de la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales pour les agglomérer ; cette agrégation de particules permet ensuite une clarification efficace de l'eau à traiter par sédimentation. L'addition de coagulants permet cette déstabilisation colloïdale. Elle consiste en l'adsorption d'une espèce chimique de charge opposée à la charge de surface des colloïdes stables à éliminer. Cette adsorption est plus simplement appelée coagulation, mais ce terme est utilisé aussi pour l'ensemble des procédés de clarification colloïdale

Jusqu'à ces quinze dernières années, le mécanisme d'interaction des coagulants avec la MON était plus ou moins expliqué par les quatre phénomènes suivants :

#### ***La compression de la double couche électrostatique***

Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Pour vaincre cette force on ajoute un électrolyte qui va créer, au sein de l'eau une force ionique plus élevée qui va contribuer à faire diminuer l'épaisseur de la double couche électrique.

#### ***L'adsorption et la neutralisation***

Les produits adsorbés sont, soit les ions du coagulant lui-même, soit leurs produits de réaction avec de l'eau. La partie non adsorbée du réactif contribue néanmoins à la floculation, par effet électrostatique. La coagulation mettant en œuvre l'adsorption est nettement plus efficace que la coagulation électrostatique. Ce phénomène se produit à faible dose en coagulant.

#### ***Coagulation par entraînement « sweep coagulation »***

Pour précipiter les MON, on peut aussi les emprisonner dans un floccule. En effet, quand on ajoute des coagulants à des concentrations élevées pour

provoquer une précipitation rapide de l'hydroxyde, les particules de MON peuvent être "emprisonnées" dans des floccs au cours de leur formation. Il s'agit donc d'une capture physique des MON [110].

Lorsque le pH de l'eau se situe dans un domaine légèrement acide ou neutre, le flocc constitué de molécules de  $Al(OH)_3$  ou de  $Fe(OH)_3$  possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales dans la solution accélère la formation du précipité, c'est l'étape de la "sweep coagulation" [111]. Cette dernière est beaucoup plus rapide que la coagulation par adsorption, mais elle fournit un flocc moins compact et moins résistant.

### **Adsorption et pontage**

Les polymères sont constituées de longues chaînes contenant des groupements chimiques pouvant adsorber la MON. Ainsi, un polymère peut adsorber une particule de MON à l'une de ses extrémités alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. On dit alors que les molécules de polymères forment des "ponts" entre les particules de MON.

Dans la littérature plus récente, les deux mécanismes les plus souvent cités pour la coagulation de la MON sont [112-115] :

1. La formation de complexes insolubles entre les espèces monomères ou polymères d'hydrolyse de l'aluminium et la matière organique naturelle. Ce mécanisme est souvent appelé précipitation directe ou précipitation-neutralisation des charges par les espèces solubles d'hydrolyse de métaux trivalents.
2. L'adsorption ou la fixation de la matière organique naturelle à la surface des précipités amorphes d'hydrolyse des métaux trivalents (de nature chimique ou physique). Les liaisons formées peuvent résulter d'interactions de Van der Waals, de liaison hydrogène, d'échange de ligand, d'interactions de dipôle.

Le premier mécanisme serait prépondérant à pH acide alors que le second serait majoritaire à pH neutre.

DEMPSEY [112] a proposé des mécanismes différents selon le pH :

1. À pH < 5, les acides fulviques sont éliminés par précipitation directe avec les espèces monomériques de l'aluminium.
2. Entre pH 5 et 7 et à faibles doses, les acides fulviques sont précipités par les espèces polymériques de l'aluminium.
3. À pH > 7, l'élimination des acides fulviques a lieu par adsorption des acides fulviques ou d'un complexe soluble AF-aluminium sur le précipité de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s).

Certains auteurs [112,116,117] ont considéré que la complexation a lieu entre la matière organique naturelle et les espèces polymériques résultants de l'hydrolyse de l'aluminium. Cependant, il faut signaler que DEMPSEY [118] est revenu quelques années plus tard, sur cette idée.

VAN BENSCHOTEN et EDZWALD [119] ont estimé, quant à eux, que ce sont les espèces monomères produites par l'hydrolyse de l'aluminium qui participent à la complexation.

TAMBO *et al.*, [120] ont proposé un schéma théorique de la formation des floes (Figure BI.1). De "petits" polymères d'aluminium fortement chargés forment des complexes avec la MON de poids moléculaires élevés ( $\text{PM} \gg 10^3$ ) par neutralisation de charge. Les complexes Al-MON sont pontés par de l'aluminium précipité pour former des floes décantables. Ces deux mécanismes peuvent se produire pour des pH supérieurs à 5. Les molécules fulviques peuvent être fixées aux polymères d'aluminium par adsorption.

Il apparaît que la coagulation de la MON reste un problème complexe. Il est toujours difficile d'évaluer les parts prises par chaque type d'interaction, compte tenu de la complexité des réactions qui se déroulent lors du traitement par coagulation. Plusieurs mécanismes ont été préconisés car fonction du type de MON et des conditions de traitement. Ainsi, les mécanismes mis en jeu peuvent être différents.

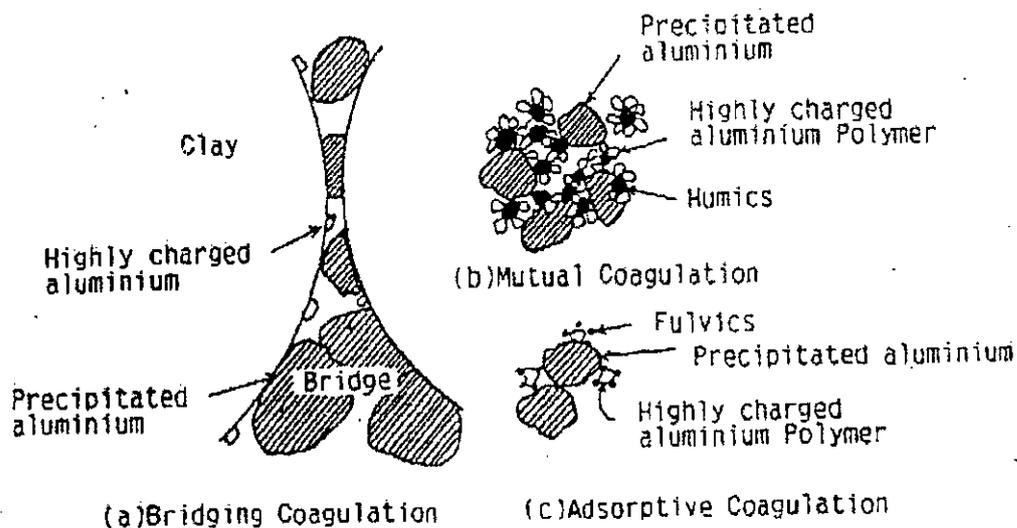


Figure BI.1. Schéma de formation de floccs d'après TAMBO *et al.*, [120].

### BI.1.2. Principaux paramètres influençant l'élimination de la matière organique naturelle par coagulation-floculation

L'efficacité de la coagulation de la MON va être dépendante de nombreux paramètres que l'on peut classer suivant deux groupes ; dans le premier, les paramètres liés aux conditions de traitement tels les coagulants, leur nature et leur concentration et le pH ; dans le second, les caractéristiques physico-chimiques des eaux à traiter, la nature de la MON, la teneur en carbone organique, etc.

#### **Paramètres liés aux conditions de traitement**

##### *a) Le type de coagulant*

Les coagulants les plus utilisés dans le traitement des eaux sont le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Beaucoup d'auteurs ont comparé leur efficacité relative dans l'élimination de la MON [121-124] . Souvent, les sels d'aluminium sont plus efficaces que les sels de fer, mais il arrive que le contraire soit vrai.

Ces dernières années, des polymères d'aluminium susceptibles d'être utilisés comme coagulants et ayant une plus grande efficacité, ont été développés tels que le chlorure polyaluminium (PCA) et le chlorure polymérique de fer [124,125].

DEMPSEY *et al.*, [112,126] ont remarqué que le PAC est plus efficace que le sulfate d'aluminium, plus particulièrement pour des pH < 5,5 et pour des pH > 7.

*b) Dose de coagulant*

Les travaux menés par RECKHOW [127] sur l'acide fulvique du Black Lake (USA) (Figure BI.2) mettent clairement en évidence l'interdépendance du pH et de la dose de coagulant.

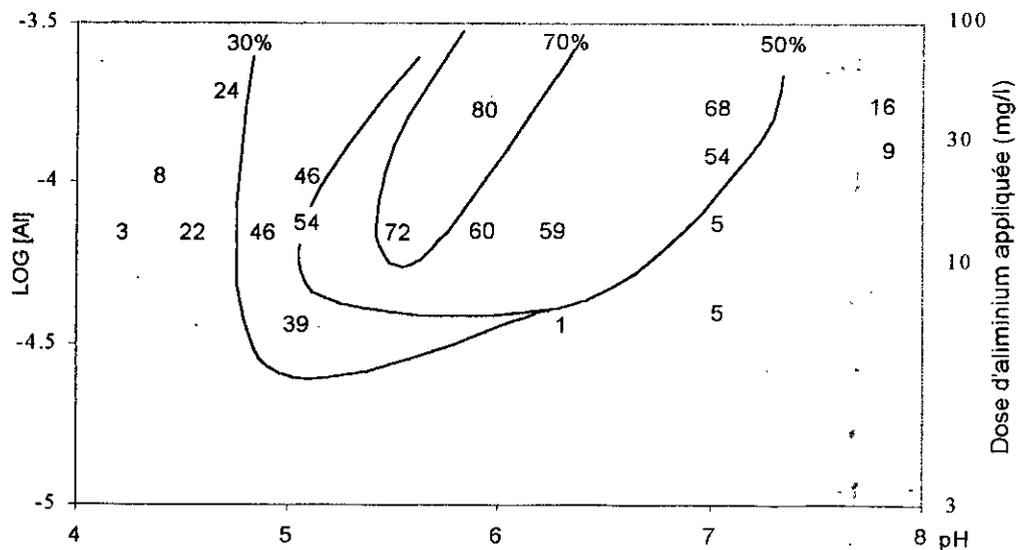


Figure BI.2. Courbes d'isoefficacité d'élimination de l'absorbance UV de l'acide fulvique de Black Lake par coagulation-floculation-décantation-filtration [127].

VAN BENSCHOTEN et EDZWALD [119] ont défini, sur la base des mécanismes de complexation et de neutralisation de charge, une dose stœchiométrique équivalente à 0,6 mg d'Al par mg d'acide fulvique exprimé en COD. En accord avec RECKHOW [127], ces auteurs précisent que cette valeur diminue lorsque le pH diminue et augmente lorsque celui-ci augmente. Les doses optimales, établies à partir de substances humiques modèles et d'acides fulviques aquatiques, sont [119] :

- 0,5 mg Al par mg COD à pH = 5,5 ;
- 1 mg Al par mg COD à pH = 7.

Pour le fer, la dose optimale déterminée par LEFEBVRE ET LEGUBE [114], pour l'élimination du COT, à pH 5,5 et à 20°C, obéit à un rapport massique de 2 mg Fe<sup>III</sup> par mg de C pour les acides fulviques. Cette dose optimale devient plus importante à un pH de coagulation régulé à 7,3 (3 mg Fe<sup>III</sup>/mg C d'acides fulviques). Lorsque ce rapport est inférieur à la dose optimale, ces auteurs ont mis en évidence la présence de fer résiduel en solution.

D'un point de vue général, NARKIS et REBHUN [116], d'une part, et GLASER et EDZWALD [128], d'autre part, ont remarqué que la dose optimale de coagulant est proportionnelle à la teneur en matière organique. DEMPSEY *et al.*, [112] confirment cette relation en précisant qu'elle n'est pas vérifiée pour les faibles valeurs de pH.

### c) Le pH

Il est évident que le pH est un paramètre très important. La plupart des études sur la coagulation-floculation de la matière organique naturelle sont consacrées à l'influence du pH. Le tableau BI.1 présente une comparaison des valeurs du pH optimal, proposées par plusieurs chercheurs, pour la coagulation-floculation par les sels de fer et d'aluminium. Il s'agit des pH pour lesquels les rendements maximaux d'élimination du COD ou de la couleur sont obtenus.

A la lecture de ce tableau, nous observons qu'il n'y a pas unanimité quant à un pH optimal. Cela pourrait être dû :

1. À la concentration et au type de la matière organique,
2. À la dose de coagulant appliquée,
3. Au protocole expérimental.

Certaines valeurs du pH optimal qui figurent dans le tableau BI.1. sont obtenues avec une seule dose de coagulant ou des doses peu différentes. Cependant, la plupart des chercheurs ont montré que le pH optimal varie en fonction de la dose de coagulant appliquée.

Tableau BI.1. Comparaison des pH optimaux proposés par certains auteurs.

Eaux utilisées	COT <sub>initial</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Ech. filtré sur membrane	Coagulant	pH optimal	Références
Rivière (Japon)	5	Oui	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,0 - 5,5	TAMBO <i>et al.</i> , [117]
AF extrait de rivière (USA)	3,5	Oui et non	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Variable	HUNDT et O'MELIA [129]
AF extrait de barrage (France)	7,5	Non	FeCl <sub>3</sub>	4,5	LEFEBVRE et LEGUBE [114]
Rivière (USA)	14	Oui	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,0 - 5,5	SEMMENS et FIELD [121]
AF et AH extraits de tourbe	10 et 50	Non	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4,5 - 5,5	BABCOCK et SINGER [130]
Lac (Norvège)	6 - 15	Oui	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	5,5 - 6,5	VIK <i>et al.</i> , [131]
AF et AH extraits de rivière (USA)	5 - 50	Oui	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub>	5 - 6 3,5 - 4,5	HALL et PACKMAM [132]
AF extraits de rivière (USA)	2 - 10	Oui	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Variable	VAN BENSCHOTEN <i>et al.</i> , [119]
Rivière (USA)	3,4 et 13	Oui	FeCl <sub>3</sub>	4 - 6	AMIRTHARAJ AH <i>et al.</i> , [133]

Quand on augmente la dose de coagulant, le rendement d'élimination croît tandis que la zone de pH optimal s'élargit surtout lorsque l'échantillon est filtré sur membrane [119,132].

Dans les expériences de TAMBO et KAMEI [117], des doses de 0,8, 2,4 et 4,8 mg.L<sup>-1</sup> d'aluminium, sont utilisées. Pour la plus faible dose, le rendement maximal d'élimination de la couleur, soit 50% est obtenu à pH 5 ; lorsque la dose est de 2,4 mg.L<sup>-1</sup>, 70% de la couleur est éliminé autour du pH 5,2 tandis qu'à une dose plus élevée, le pH optimum se situe entre 5 et 6,8 avec une élimination de 80%.

### **BI.1.3. Paramètres liés aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau**

#### ***Nature de la matière organique***

Les différents résultats rencontrés dans la littérature mettent en évidence l'importance du caractère aromatique des composés organiques vis-à-vis de leur capacité à coaguler. Ainsi le rapport UV/COD est souvent utilisé comme critère de coagulation. Plus ce rapport est élevé, plus l'abattement du COD, lors de la coagulation, est important. Selon EDZWALD [134], pour des eaux chargées en MON, avec un rapport UV/COD de 0,04-0,05, l'élimination du COD est d'environ 70 %, alors que pour des eaux moins chargées (UV/COD <0,02), l'élimination n'excède pas 30 %. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par LEFEBVRE et LEGUBE [114] qui ont montré que l'abattement en COD peut atteindre 90% lors de la coagulation-floculation d'acides humiques par le fer ferrique. Des rendements comparables ont été observés par KAVANAUGH [135] avec l'aluminium.

Dans les mêmes conditions expérimentales, LEFEBVRE et LEGUBE [114] montrent que les acides fulviques sont plus difficilement éliminés par le Fe III que les acides humiques de même origine avec un abattement de l'ordre de 60%.

EDZWALD cité par KAVANAUGH [135] a montré qu'il fallait trois fois plus d'aluminium pour les acides fulviques afin d'obtenir une élimination semblable à celle des acides humiques.

En travaillant avec un acide humique, extrait de la tourbe, BABCOCK et SINGER [130] ont montré que pour un pH inférieur à 5,5 et une dose supérieure à 5 mg Al/mg C, la couleur était totalement éliminée comparativement au COD dont le résiduel atteignait environ 10% (Figure BI.3).

Même pour des doses supérieures, l'acide fulvique s'est avéré nettement moins bien éliminé (Figure BI.4) avec un résiduel de 7% pour la couleur (résultat se rapprochant de l'acide humique), mais un résiduel en COD supérieur à 65%.

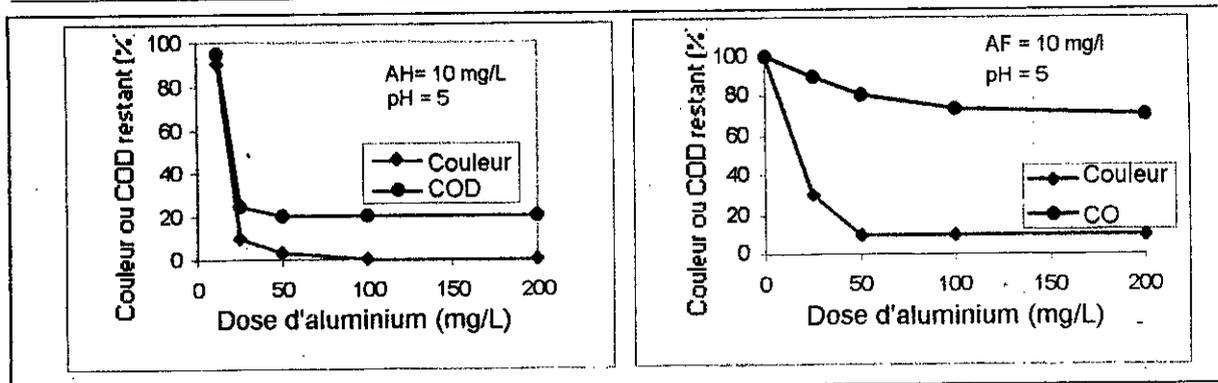


Figure BI.3. Élimination de l'acide humique par coagulation-floculation [130].

Figure BI.4. Élimination de l'acide fulvique par coagulation-floculation [130].

Ces différences de comportement entre ces deux fractions de substances humiques s'expliquent, au travers de la bibliographie, par le fait que les acides humiques représentent des structures de plus hautes masses moléculaires apparentes que celles des acides fulviques [121,131]. Cette justification répond au concept de l'absorbance UV relative retenu par EDZWALD [134]. Ce concept relie à nouveau l'aromaticité de la matière organique et sa masse moléculaire apparente.

D'un point de vue général, la littérature s'accorde sur le fait que l'évolution du COD en fonction de la dose de coagulant ajoutée suit celle de l'absorbance UV. Néanmoins, l'abattement du paramètre UV est toujours supérieur à celui du COD confirmant ainsi, l'élimination préférentielle des structures aromatiques.

Enfin, soulignons que COLLINS [136] et LEFEBVRE et LEGUBE [114] ont relevé l'importance des fonctions carboxyliques présentes au sein de la structure de la matière organique dans le mécanisme de coagulation-floculation. Pour huit des neuf acides fulviques étudiés, ces derniers auteurs [114] ont montré que cette fraction est d'autant mieux éliminée qu'elle contient un nombre important de groupements carboxyliques. Les travaux réalisés par LEFEBVRE et LEGUBE [114], d'une part, et RANI [137], d'autre part, sur des composés aromatiques modèles, précisent que le nombre et la place des groupements oxygénés (-OH, -COOH) sur le cycle est un facteur déterminant dans leur aptitude à coaguler-floculer en présence de sels métalliques.

### **Les ions inorganiques**

Les ions inorganiques peuvent influencer la coagulation de la MON. Les cations, particulièrement les cations divalents, comme  $\text{Ca}^{2+}$ , peuvent réduire la dose de coagulant nécessaire à la coagulation de la MON en se fixant sur des groupements fonctionnels des molécules organiques [138,139]).

### **La température**

La température va jouer sur deux plans :

1. Pendant les mois chauds, certaines eaux ont des concentrations en MON beaucoup plus importantes que durant l'hiver du fait du développement algale ou lors de sécheresse.
2. Par ailleurs, VAN BESCHOTEN *et al.*, [140] ont montré que la température a une forte influence sur l'efficacité de la coagulation par le sulfate d'aluminium, notamment sur la concentration résiduelle en aluminium. En diminuant la température, la concentration résiduelle en aluminium augmente et la coagulation est moins efficace plus particulièrement pour l'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM).

## **BI.2. Caractéristiques des floccs**

### **BI.2.1. Introduction**

Parmi les caractéristiques importantes du flocc qui influencent les performances des unités de séparation liquide-solide et par conséquent, qui constituent les paramètres de base pour leurs dimensionnements, on peut citer :

1. Le diamètre équivalent,
2. Le facteur de forme,
3. La masse volumique.

Le paramètre le plus étudié est la masse volumique. Différents auteurs ont ainsi montré que la masse volumique est une fonction décroissante de la taille des floccs.

Elle est, la plupart du temps, déterminée à partir de la vitesse de sédimentation. Ces études ont également permis de mettre au point diverses méthodes de mesure de la taille des floes. Parmi celles-ci on peut citer :

- Les méthodes optiques,
- Les granulomètres et les compteurs,
- Les techniques photographiques (visualisation in situ),
- Les analyseurs d'images.

Les travaux les plus récents concernent les mécanismes de formation et de croissance des floes. Étant donné leur structure très complexe, certains auteurs ont utilisé les concepts de la géométrie des fractales. Ainsi, plusieurs méthodes de calcul de la dimension fractale ont été proposées, ce qui rend la comparaison très difficile.

## **BI.2.2. Caractéristiques des floes**

### ***Diamètre équivalent – facteur de forme***

La notion de diamètre est évidente dans le cas de particules sphériques indéformable et de composition interne homogène. Elle n'a plus de sens direct dans le cas de floe, agrégat de particules. Pour de telles particules, différentes définitions du diamètre sont rencontrées. Sa caractérisation dimensionnelle passe nécessairement par le choix d'un diamètre équivalent. Différents diamètres équivalents ont été proposés. À titre d'exemples, on peut citer quelques diamètres équivalents :

- Diamètre projeté : c'est le diamètre du cercle qui aurait la même surface que la surface apparente de la particule,
- Diamètre de Féret : c'est la distance entre deux tangentes au contour apparent de la particule menées parallèlement à une direction fixe,
- Diamètre de Martin ou corde moyenne : c'est la longueur d'une corde divisant la surface apparente de la particule en deux aires égales.

KUSUDA [141], LAGVANKAR [142], GORCZYCA *et al.*, [143] définissent la dimension du floc par le diamètre de la sphère dont l'aire de la surface projetée est égale à celle du floc observé.

MASTUMOTO [144] utilise le diamètre de Stokes pour interpréter ses résultats expérimentaux : ce critère a été également utilisé par plusieurs auteurs dont FRANÇOIS [145], Le BELL [146].

LEENTVAAR [147] a introduit le rapport du périmètre sur l'aire projetée pour caractériser la dimension et la forme du floc.

TAMBO et WATANABE [148], d'une part, et LEE *et al.*, [149], d'autre part, ont employé le diamètre équivalent défini par l'aire projetée, perpendiculaire à l'axe de chute des floes. Ce diamètre équivalent choisi est en fait le diamètre de Feret.

JOHNSON *et al.*, [150] ont employé une camera monté au niveau de la base de la colonne de sédimentation et ont utilisé l'aire de la surface projetée de l'agrégat.

CHAKRABORTI *et al.*, [151] considèrent le floc comme une ellipse et non une sphère et utilise la distance maximale de l'ellipse.

ADACHI *et al.*, [152] considèrent le diamètre équivalent en mesurant les distances  $I_M$  et  $I_{M90}$  :

$I_M$  est la distance maximale entre deux tangentes parallèles du contour de l'agrégat ;

$I_{M90}$  est la distance maximale, toujours entre deux tangentes parallèles, mais à 90° des précédentes.

Le diamètre équivalent ( $l_i$ ) de l'agrégat est représenté par la moyenne géométrique des longueurs  $I_M$  et  $I_{M90}$  :  $l_i = (I_M \cdot I_{M90})^{1/2}$

De nouvelles définitions sont apparues depuis l'utilisation de la diffusion de la lumière. On utilise le rayon de l'agrégat  $R$  qui peut être défini par :

- $R_g$  (rayon de la giration) qui est la distance moyenne du centre de masse de l'agrégat à chaque particule primaire ;

- $R_c$  (Rayon de collision ou rayon externe) qui est la taille d'une plus petite sphère qui entourera entièrement l'agrégat (le rayon de la particule élémentaire) ;
- $R_h$  (Rayon hydrodynamique) qui est le rayon de la sphère ayant le même coefficient de traînée que l'agrégat en écoulement de Stokes.

Ces définitions donneront un rayon du floc quelque part entre le rayon de giration et le rayon de collision selon la dimension fractale ( $D_f$ ) de l'agrégat. Pour un objet avec  $D_f = 3$ , le rayon obtenu par analyse d'images sera équivalent au rayon de collision, tandis que pour  $D_f < 2$ , le rayon obtenu par analyse d'images sera proche du rayon de la giration.

De cette multiplicité de grandeurs utilisées pour définir la dimension du floc, découle un grand nombre de coefficients de forme pour traduire au mieux la morphologie des agrégats.

Le facteur de forme revêt une importance capitale pour déterminer la force de traînée à laquelle est soumis le floc.

Dans ses travaux, TAMBO [148] admet que la sphéricité des flocs est égale à 0,8 sans pour autant justifier cette valeur.

JANZEN [153] introduit la notion de « quotient isométrique réciproque » noté  $R$  et défini par l'expression :

$$R = \frac{P^2}{4\pi A} \quad \text{Éq. BI.1}$$

où :

- $P$  est le périmètre, exprimé en  $m$  ;
- $A$ , l'aire de la surface projetée du floc photographié, exprimée en  $m^2$ .

Actuellement, des chercheurs explorent une nouvelle voie d'identification du degré d'irrégularité des formes des flocs par la théorie fractale [154]. La dimension géométrique fractale, grandeur dimensionnelle non entière, pourrait permettre d'évaluer l'irrégularité des formes des agrégats.

### **Masse volumique**

Plusieurs chercheurs ont abordé l'étude de la mesure de la masse volumique des floccs. Ces travaux sont basés sur la détermination de la vitesse de chute et la détermination du diamètre du flocc par une technique, le plus souvent, photographique.

LAGVANKAR et GEMMELL [142] ont comparé leurs résultats expérimentaux avec le modèle théorique de croissance du flocc de VOLD [155]. Dans ce modèle, la densité du flocc suit une loi du type :

$$\rho_f - \rho_0 = K \times S^{-0,338} = K' \times d_f^{-0,676} \quad \text{Éq. BI.2}$$

Avec :

- K et K' : constantes du modèle
- $\rho_f$  : masse volumique du flocc en  $kg.m^{-3}$  ;
- $\rho_0$  : masse volumique de l'eau en  $kg.m^{-3}$  ;
- S : surface du flocc, mesurée au microscope en  $m^2$  ;
- $d_f$  : diamètre du flocc, exprimé en m .

LAGVANKAR et GEMMELL [142] déterminent le terme  $\rho_f - \rho_0$  à partir de solutions de saccharose de différentes concentrations. La densité du flocc étant égale à la densité de la solution dans laquelle il reste en suspension. L'aire S est déterminée par mesure au microscope.

Ils notent que leurs valeurs expérimentales suivent le modèle de VOLD [155] pour les floccs de surface inférieure à  $1 \text{ mm}^2$ , au-delà, cette loi n'est pas respectée. LAGVANKAR et GEMMELL [142] en déduisent qu'il se produit un changement dans le mode de croissance du flocc et que cette croissance peut se faire en deux étapes :

1. Agglomération des particules primaires en microflocs,
2. Formation de floccs par agglomération de microflocs.

TAMBO et WATANABE [148] ont proposé une relation entre la taille du flocc et sa densité. Cette relation est de la forme :

$$\rho_e = \rho_f - \rho_0 = a.d_f^{-kp} \quad \text{Éq. BI.3}$$

Pour le sulfate d'aluminium,  $a$  et  $kp$  sont des constantes qui ne dépendent que du rapport :

- ALT = masse d'aluminium introduit / masse de colloïde en suspension,
- $d_f$  est déterminé à partir de photographies de floes,
- et  $\rho_f - \rho_0$  à partir de la relation de Stokes en considérant un coefficient de sphéricité égale à 0,8 :

$$V_S = \frac{g}{34\mu} (\rho_f - \rho_0) d_f^2 \quad \text{Éq. BI.4}$$

$g$ : accélération de la pesanteur en  $m.s^{-2}$ ;

$\mu$ : Viscosité dynamique de l'eau en  $kg.m^{-1}.s^{-1}$  ;

$V_S$ : vitesse de sédimentation en  $m.s^{-1}$ ;

Ils notent que :

- L'augmentation de la concentration en coagulant ou en flocculant diminue la densité effective du floe (à taille constante) ou inversement, diminue la taille du floe (à densité effective constante).
- $kp$  diminue avec le pH si le rapport ALT est inférieur à 4/100.
- l'intensité de l'agitation a peu d'effet sur la densité. En fait, en augmentant l'intensité de l'agitation, on favorise surtout la formation de floe de petite taille.
- l'alcalinité de l'eau (de 50 à 200  $mg.L^{-1}$  de  $NaHCO_3$ ) a peu d'effet sur la densité des floes.

POIRIER et FEISSINGER [156] reprennent la même méthode pour comparer les résultats obtenus avec le sulfate d'aluminium et le Polychlorure basique d'aluminium (PCBA). Ce dernier produit permet d'obtenir des floes de petite taille (< 1mm) et très denses. Pour des tailles supérieures, les floes obtenus avec le PCBA sont moins denses.

La densité n'est donc pas le seul paramètre physique qui explique l'efficacité du produit. POIRIER et FEISSINGER [156] montrent que la

quantité de colloïdes éliminés, pour une taille donnée, décroît lorsque la dose du sulfate d'aluminium augmente. Ceci n'est pas vérifié avec le PCBA.

### **II.2.3. Méthodes de mesure des caractéristiques des floccs**

L'instabilité de la structure du flocc liée à son caractère fragile et élastique, rend sa manipulation délicate.

Toutes les techniques de mesure qui nécessitent des opérations de transfert du flocc conduisent inévitablement à perturber l'agrégat. D'ailleurs, il n'existe pas une méthode standard, admise comme telle, qui permet une quantification des caractéristiques dimensionnelles ou structurelles des floccs.

Toutefois, on peut schématiquement classer les méthodes de mesure en deux catégories :

1. Les méthodes à caractère destructif qui nécessitent un transfert du flocc ou qui provoquent des contraintes sur la structure ;
2. Les méthodes "in situ" dites de visualisation où la détermination s'effectue dans le milieu.

#### **Méthodes optiques**

##### *Observation microscopique*

C'est certainement la technique de base car elle occupe une place importante dans le domaine de la floculation physico-chimique et biologique.

Cette méthode est basée sur le transfert des floccs du b cher du Jar-test dans une boite à pétri pour l'observation au microscope. Cette méthode d'observation présente l'avantage d'être relativement simple, mais elle appelle néanmoins quelques critiques :

1. Les prises de vues ne sont pas réalisées directement « in situ », elles nécessitent un transfert de la solution à étudier ; GIBBS [157] a montré que la dimension du flocc observé au microscope est directement liée à la méthode de prélèvement de l'échantillon,

2. Les photographies donnent une représentation bidimensionnelle des floccs ;
3. A l'optimum de floculation, il est difficile d'avoir un nombre important de floccs sur une seule photographie. Il est possible toutefois de réaliser un grand nombre de photographies mais cela entraîne un temps de traitement beaucoup plus long.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- a) La relative simplicité d'utilisation ;
- b) La possibilité d'obtenir des photographies de floccs avec une très bonne résolution ;
- c) Les photographies obtenues peuvent être traitées directement sur des analyseurs d'images.

Cette technique utilise des microscopes optiques ou électroniques (microscope électronique à transmission).

Ces dernières années un intérêt particulier est accordé à la microscopie confocale qui peut ramener une réponse à la limitation bidimensionnelle des floccs. Elle permet de réaliser des coupes optiques d'agrégats et permet donc d'obtenir une information structurale sur des échantillons compacts.

THILL *et al.*, [158] ont réalisé des mesures sur des successions de coupes confocales de boues activées. Les valeurs de dimensions fractales des différentes coupes d'un même agrégat sont très similaires. La dimension fractale de l'édifice tridimensionnel (reconstruction du flocc en 3D) n'a pas été déterminée à cause des difficultés rencontrées avec les très larges floccs de boues activées.

### **Les granulomètres**

#### **a) Compteur Coulter**

Cette technique repose sur le principe de la variation de la résistivité entre deux électrodes baignant dans une solution de résistivité connue. Le passage des floccs à travers un orifice calibré provoque des impulsions électriques dont les amplitudes sont proportionnelles au volume du flocc. L'intérêt de

cette technologie réside dans la rapidité de l'acquisition de l'information et dans le nombre élevé de floccs traités. Les immenses espoirs mis dans cette technique pour apporter une réponse définitive à la caractérisation du flocc se sont avérés vains. En effet, HANNAH [159] a montré que l'existence de fort cisaillement à l'entrée de l'orifice calibré provoque des élongations ou des fragmentations du flocc et que seuls les agrégats résistants échappent à la dégradations.

De plus, TREWEEK [160] a mis en évidence un autre inconvénient lié à l'usage de cette technique notamment la dimension mesurée qui est inférieure à la dimension réelle du flocc. En effet, de par son principe même de fonctionnement, le Coulter mesure le volume des particules solides constituant le flocc et n'intègre pas l'eau de constitution et donc, n'évalue pas le volume du flocc hydraté.

Il faut ajouter également que le volume sur lequel s'effectue la mesure n'est que de 1 mL environ.

Malgré ces facteurs limitatifs qui réduisent le champ d'application du Coulter dans la caractérisation dimensionnelle du flocc, il semble que son utilisation, pour la détermination de la taille et le comptage des micro-floccs (dans le surnageant par exemple), conduit à des résultats en bon accord avec d'autres techniques tel que le diffractomètre-laser.

Face à ces inconvénients, on peut affirmer que cette technique s'est avérée peu appropriée pour apporter une réponse à la mesure granulométrique des agrégats de particules dont la gamme de tailles est très étalée ( $10^2$  à  $3 \cdot 10^3$  microns) mais par contre tout à fait utile pour la mesure des micro-floccs.

*b) Les granulomètres Master Sizer (Malvern Instruments Ltd.)*

La dimension des floccs peut être déterminée par le granulomètre Master Sizer dont le fonctionnement est représenté de manière schématique sur la figure BI.5. Les particules, contenues dans la cellule de mesure, sont éclairées par un faisceau laser produit par une source Hélium-Néon ( $\lambda = 630\text{nm}$ ) qui diffractent la lumière du faisceau suivant un angle inversement proportionnel à leur diamètre. La lumière diffractée et transmise est collectée

par une lentille et focalisée sur un détecteur placé dans le plan focal de cette lentille. Le détecteur est constitué de 32 photodiodes disposées sur des arcs de cercles concentriques, repérant ainsi 32 classes de taille.

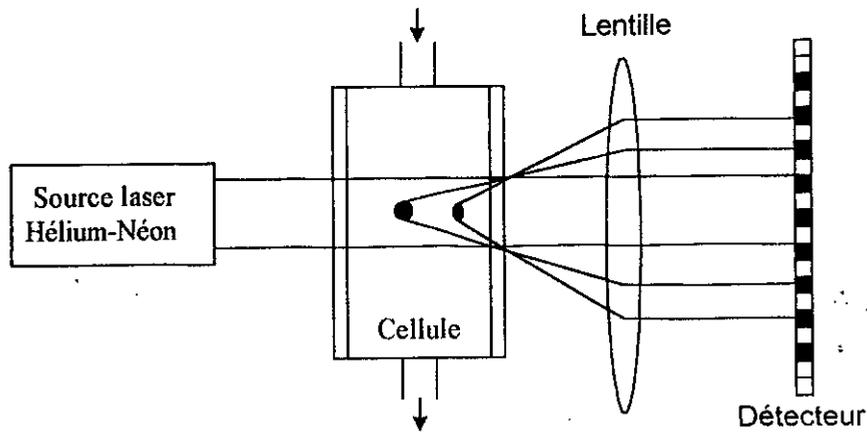


Figure BI.5. Principe de fonctionnement du granulomètre Master sizer.

Connaissant la quantité de lumière diffractée et l'angle de diffraction, il est relativement facile de calculer la distribution en taille des particules.

D'après la théorie de Fraunhofer, l'énergie diffractée sur une portion annulaire du détecteur par une particule de rayon  $r$  s'écrit, WEINER [161])

$$L_{S_1, S_2} = C \times \pi \times r^2 \times \{ [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{S_1} - [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{S_2} \} \text{ et } X = \frac{2\pi r N}{\lambda f} \quad \text{Éq. BI.5}$$

où,

- $J_0$  et  $J_1$  désignent les fonctions de Bessel respectivement d'ordre zéro et 1,
- $S_1$  et  $S_2$  les rayons de l'anneau délimitant la photodiode considérée,
- $C$ , une constante qui dépend de la sensibilité du détecteur et de la puissance de la source laser,
- $\pi r^2$ , la surface projetée de la particule sur le plan de détection,
- $f$  la longueur focale de la lentille.

Pour une suspension de  $N$  particules identiques, l'expression précédente est simplement multipliée par  $N$ , et lorsque ces  $N$  particules se distribuent en

$M$  classes de taille différentes, la quantité de lumière recueillie par la photodiode est donnée par la relation :

$$L_{S_1, S_2} = C \times \pi \times \sum_i r_i^2 \times N_i \times \left\{ [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{S_1} - [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{S_2} \right\} \quad \text{Éq. BI.6}$$

À chaque photodiode du détecteur correspond une équation de ce type ; comme la résolution directe du système, formé par les 32 équations, se révèle particulièrement compliquée, la répartition en taille des agrégats est obtenue en minimisant par itérations successives la différence aux moindres carrés entre l'énergie lumineuse diffractée, par une distribution en taille hypothétique, et l'ensemble des 32  $L_{S_1, S_2}$  mesurés par le détecteur.

*c) Diffusion du rayonnement (X, lumière)*

Les techniques de diffusion de la lumière et de diffusion des rayons X aux petits angles ont été utilisées pour caractériser la géométrie des agrégats formés. D'une manière générale, l'interaction de la matière et d'un rayonnement de nature quelconque se traduit par des modifications d'intensité, de direction, et de longueur d'onde du faisceau incident.

Le phénomène de diffusion correspond au changement de direction de propagation du faisceau, et résulte d'une variation de l'indice de réfraction dans le cas de la lumière, et d'une variation de la densité électronique dans le cas des rayons X. L'observation de l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'angle de diffusion permet alors de préciser la répartition de la matière au sein de l'échantillon étudié.

L'intensité  $I(Q)$  du rayonnement diffusé par une suspension floculée peut être écrite sous la forme (VILGE-RITTER [162]) :

$$I(Q) = K \times I_0(Q) \times G(Q) \quad \text{Éq. BI.7}$$

Avec,

- $I_0(Q)$  désignant l'intensité diffusée par une particule élémentaire
- $K$ , une constante de l'expérience,
- $Q$ , le module du vecteur d'onde tel que :

$$Q = 4\pi\eta \sin(\theta) / \lambda \quad \text{Éq. BI.8}$$

où,  $2\theta$  représente l'angle d'observation,  $n$  l'indice de réfraction du milieu et  $\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement,

- $G(Q)$ , représente la fonction d'interférence et traduit l'arrangement mutuel des particules au sein de l'agrégat.

Il est à signaler qu'il faut cependant remarquer que les deux dernières méthodes de caractérisation de la structure ne sont pas mises en oeuvre dans les mêmes domaines de concentration de coagulant. La diffusion des rayons X aux petits angles nécessite des suspensions colloïdales de pouvoir diffusant élevé et doit pour cela être effectuée sur des sédiments constitués de floccs décantés et obtenus à forte concentration de coagulant, alors que la diffusion de la lumière utilise les surnageants turbides, de suspensions déstabilisées et à concentration en coagulant faible, pour éviter tout problème de diffusion multiple et de saturation du photomultiplicateur de l'appareil.

### ***Techniques photographiques (visualisation in situ)***

Les difficultés liées aux méthodes optiques précédemment décrites ont stimulé le développement d'une nouvelle génération de techniques de quantification des caractéristiques dimensionnelles du flocc.

La détermination de la taille est réalisée directement par observation photographique. Les photos sont prises directement dans le b cher du Jar-test (phase de décantation) ou dans une colonne de sédimentation.

Les premiers essais utilisant cette méthode remontent à l'année 1955. Déjà à cette date, SCHROEPFER [163] utilise des photos pour la dimension des floccs biologiques.

Cette méthode a été reprise plus tard par MEULLER et MORAND [164]. Grâce aux importants progrès dans le domaine de la visualisation, de nombreux travaux ont été consacrés à l'application de cette technique pour la mesure de la taille du flocc.

Parmi ces études, on peut citer celle de MATSUMOTO [144] qui a réalisé un dispositif associé à une caméra (macrophoto) permettant l'accès direct aux paramètres dimensionnels du floc.

### **Analyse automatique d'image**

Ces dernières années, grâce au développement de l'outil informatique, les analyseurs d'images, malgré leur coût élevé, commencent à occuper une place importante dans le domaine de la floculation car ils permettent l'obtention d'un grand nombre d'informations.

La conversion de l'image optique en impulsions électriques permet l'acquisition rapide des caractéristiques dimensionnelles de l'agrégat tels le diamètre équivalent, le périmètre et le facteur de forme du floc.

Ce type d'appareil a été utilisé par LEENTVAAR[147] et JANZEN [153]. Il s'agit du « Quantiment 720».

FRANCESCHI [165] et LEONI [166] ont utilisé un analyseur d'images type Vicom-Unix géré par un logiciel Cytix tandis que KELLIL [167] a utilisé un analyseur d'images de type Nacet.

GORCZYCA et GANCZARCZYK [143] ont utilisé, quant à eux, un analyseur d'images type Bioquant IV.

### **Technique d'analyse d'images**

La méthode de traitement des images comprend les cinq étapes suivantes :

1. acquisition de photographies des floccs,
2. numérisation de l'image par codage de chaque point de l'image (ou pixel) défini par sa luminance et par ses coordonnées à l'écran,
3. binarisation de l'image,
4. le traitement de l'image binaire,
5. la mesure des paramètres dimensionnels et de forme des floccs.

#### **1. Acquisition des images**

La saisie et l'acquisition des images s'effectuent par l'intermédiaire d'une caméra vidéo reliée à l'analyseur d'images. L'acquisition sera d'autant plus

facilité que le contraste entre le fond de l'image et les objets à analyser sera fort.

## 2. Numérisation de l'image

À chaque point de l'image est attribué un niveau de gris. Cette numérisation en niveaux de gris se fait en utilisant 12 bits de la mémoire image pour coder les nuances de gris entre le noir et le blanc ; il y a donc  $2^{12} = 4096$  niveaux de gris différents. Ces niveaux sont codés entre les valeurs 0 pour le noir et 1 pour le blanc. L'image est aussi caractérisée par un histogramme de niveaux de gris (Figure BI.6).

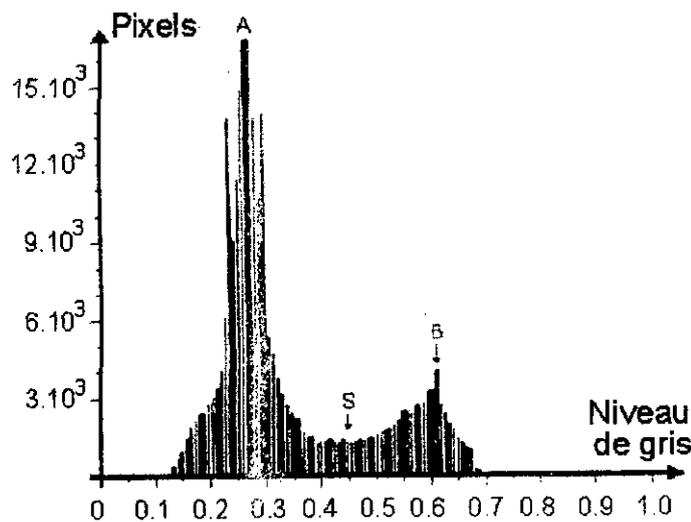


Figure BI.6. Histogramme des niveaux de gris.

L'histogramme présente deux pics caractéristiques :

- le pic A représente une famille de pixels qui correspondent au fond de l'image
- le pic B représente une famille de pixels qui correspondent à l'objet (ici un floc).

## 3. Seuillage de l'image

Le seuillage de l'image permet d'obtenir une image binaire en noir et blanc.

En pratique, nous avons choisi d'effectuer un seuillage manuellement. Pour cela, une valeur de seuil  $S$  est choisie à partir de l'histogramme des niveaux de gris (point S, figure BI.6). Tous les pixels dont le niveau de gris

supérieur à  $S$  apparaissent alors en blanc. Les pixels dont le niveau de gris est inférieur à  $S$  constituent le fond noir de l'image.

#### *4. Traitement de l'image binaire*

Cette étape du traitement fait appel à différentes opérations de morphologie mathématique. Les quatre opérations réalisées sont :

1. l'érosion,
2. la dilatation,
3. l'ouverture,
4. la fermeture.

Sans rentrer dans le détail de ces techniques, on peut dire que l'intérêt de ces opérations est de réaliser un lissage du contour des objets en respectant leurs formes générales et leur dimension. Elles permettent également d'éliminer tous les points inférieurs à une taille donnée.

#### *5. Mesure sur l'image binaire*

L'analyse paramétrique se décompose en quatre étapes :

1. la calibration de l'image (de pixel à  $\mu\text{m}$ ),
2. l'élimination des flocs coupés par les bords de l'écran,
3. calcul des différents paramètres pour chaque objet,
4. avant l'impression des résultats, il est possible d'éliminer les objets de taille inférieure à un diamètre donné.

#### *6. Paramètres dimensionnels*

L'analyseur d'images permet d'obtenir la surface du flocc  $S$  ( $\text{m}^2$ ) et le périmètre du flocc  $P$  ( $\text{m}$ ), à partir de ces deux paramètres on peut aboutir à plusieurs paramètres tel que :

- le diamètre de l'aire projeté ( $m$ ) ;
- le rayon moyen du flocc ( $m$ ) ;
- le facteur de forme.

#### ***Mesure de la masse volumique***

Généralement, la masse volumique du flocc est déduite de sa vitesse de chute et de son diamètre équivalent en utilisant les expressions analytiques

de la vitesse de chute. Parmi les travaux consacrés à ce sujet, on peut citer ceux de TAMBO [148], FRANÇOIS [145], KUSADA [141].

Certains chercheurs tels que MATSUMOTO [144] ont développé un appareil approprié pour déterminer la masse volumique. Cet appareil est composé de la balance d'Oden couplée à un dispositif optique.

Quelle que soit la technique utilisée, deux conclusions peuvent être énoncées :

1. La masse volumique et la dimension du floc varient en sens inverse et cela indépendamment de la nature des particules qui constituent l'agrégat,
2. Le plus souvent, la relation proposée pour représenter cette variation est une fonction puissance.

#### **BI.2.4. L'approche fractale**

##### ***La notion fractale***

La description géométrique des formes simples nécessite la connaissance d'une équation à 1, 2 ou 3 variables. Une droite dans l'espace est définie par des équations paramétriques à 1 variable. Un plan est défini par deux coordonnées. Par contre, la structure de certains objets, comme les nuages, certains agrégats ne peut pas être décrite par la géométrie euclidienne classique. Depuis plusieurs années, certains mathématiciens et en particulier MANDELBROT [154] ont développé une nouvelle géométrie afin de décrire la structure de ces objets.

Cette géométrie, dite des fractales, a trouvé de très nombreuses applications dans différents domaines.

Pour illustrer ceci, imaginons que l'on cherche à mesurer la longueur de la côte de la région d'Alger. Si le calcul de cette distance est effectué avec un pas de 1 cm sur une carte au 1/1.000.000<sup>ème</sup>, le résultat sera différent d'une mesure effectuée avec le même pas sur une carte au 1/25.000<sup>ème</sup>. La figure BI.7 illustre cet effet. La longueur de la côte de la région d'Alger dépend donc de la précision avec laquelle on la mesure. Il apparaît donc impossible d'en donner une mesure exacte. Par contre, la longueur de la côte  $L$  et la

précision  $\delta$  avec laquelle elle est mesurée sont reliées par  $L \propto \delta^d$ . Ainsi, il est plus judicieux de définir la côte de la région d'Alger par le paramètre  $d$  plutôt que par sa longueur  $L$ .

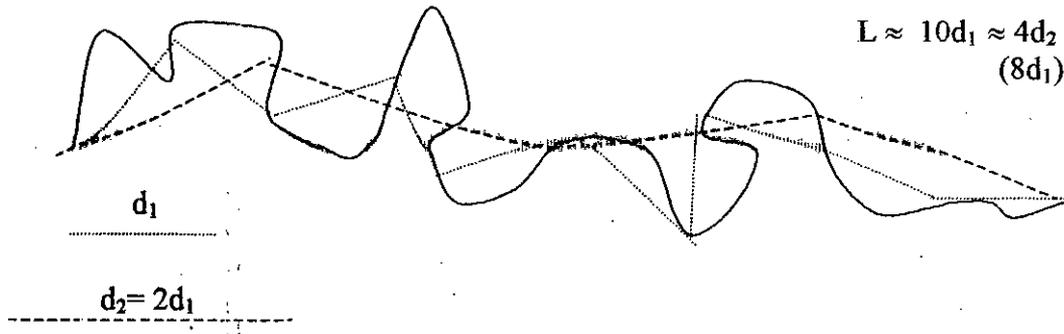


Figure BI.7. Mesures à différentes précisions de la longueur d'un trait de côte schématique.

La structure fractale d'un objet peut être décrite à partir de l'exemple classique de la croix (MEAKIN [168]). Sur la figure BI.8a, une croix est formée par cinq particules élémentaires de taille et de surface unité. Sur la figure BI.8b, 5 croix élémentaires forment une croix d'ordre supérieur, de diamètre égale à 3 croix (9 particules) et de surface égale à 5 fois la surface de la croix.

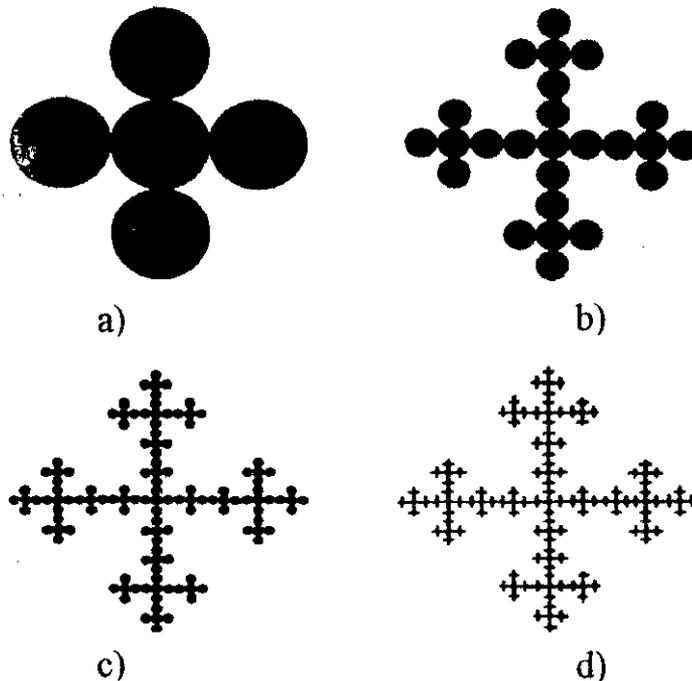


Figure BI.8. Exemple classique de la croix (MEAKIN [168]).

Les figures BI.5c et BI.5d montrent les stades 3 et 4 de ce processus d'agglomération où une nouvelle croix est formée à partir de cinq croix d'ordre inférieur. À chaque étape de croissance, la surface totale augmente d'un facteur 3.

La dimension fractale d'un tel objet est définie par une relation du type :

$$S \approx d^D \quad \text{Éq. BI.9}$$

- $S$  est la surface de l'objet,
- $d$  est le diamètre de l'objet,
- $D$  est la dimension fractale.

Dans cet exemple, quel que soit le stade d'agglomération :

$$D = \frac{\text{Log}(S)}{\text{Log}(d)} \quad \text{Éq. BI.10}$$

$$a : D = \frac{\text{Log}(5)}{\text{Log}(3)} = 1,465$$

$$d : D = \frac{\text{Log}(625)}{\text{Log}(81)} = 1,465$$

Les objets  $a$  et  $d$  sont caractérisés par la même dimension fractale  $D_f$ . on parle alors d'objets invariants à un changement d'échelle, c'est-à-dire que leur structure reste la même quelle que soit l'échelle de l'observation. Cette propriété sert souvent de définition de base pour définir la structure fractale d'un objet. On parle aussi de propriété d'autosimilarité.

En général, si un objet autosimilaire peut être recouvert par  $N$  répliques du même objet, après une dilatation d'un facteur  $d$ , la dimension fractale est :

$$D_f = \log N / \log d \quad \text{Éq. BI.11}$$

$D_f$  est, en fait, une mesure de la distribution de la masse de l'objet dans l'espace.

Le fait que les agrégats naturels obéissent à ce type de loi est maintenant bien établi. De plus, il est établi que la dimension fractale est très

dépendante des conditions de formation des agrégats. En effet, il a été constaté expérimentalement que la dimension fractale des agrégats peut avoir des valeurs comprises entre 1,4 et 2,8 [169,170].

De nombreux modèles ont été développés durant les vingt dernières années. Ils ont permis de comprendre, dans de nombreux cas, la relation entre la dimension fractale des agrégats à leur mécanisme de croissance.

Dans le cas de l'agrégation de particules, les modèles les plus représentatifs sont ceux du type « agrégation-agrégation » ou « Cluster-cluster ».

### **Le modèle « Cluster-Cluster »**

Il a été constaté expérimentalement que les interactions entre les particules jouent un rôle important dans les réactions d'agrégation. En effet, selon l'existence ou non d'une barrière répulsive entre les particules, on constate que [171,172]:

1. Les agrégats ne croissent pas à la même vitesse ;
2. Les agrégats s'organisent selon des structures différentes.

Lorsqu'il n'existe aucune barrière d'énergie répulsive entre les particules, c'est-à-dire que chaque collision conduit à la formation d'une liaison irréversible entre les deux particules, alors les agrégats présentent une structure lâche.

Les mesures obtenues par diffusion de la lumière ou par analyse de clichés de Microscopie Électronique à Transmission donnent des valeurs de dimension fractales de l'ordre de 1,7-1,8. Par contre, si la probabilité de collage entre les particules est très faible, alors les agrégats sont plus compacts. Les valeurs obtenues avec les mêmes méthodes que précédemment sont comprises entre 2,05 et 2,1. Ces deux comportements différents sont observés quelle que soit la nature des particules [172]. Cette indépendance des structures vis-à-vis de la nature du système de particules a conduit les auteurs à définir une notion d'universalité des mécanismes d'agrégation. On définit ainsi deux grands types de mécanismes :

1. *DLA* (*Diffusion Limited Aggregation*) : Il n'y a aucune répulsion entre les particules (la probabilité de collage est forte); la dimension fractale des agrégats est faible ( $D_f = 1,7$ );
2. *RLA* (*Reaction Limited Aggregation*) : Il existe une barrière de répulsion (la probabilité de collage est faible); la dimension fractale des agrégats est forte ( $D_f = 2,1$ ).

Un modèle conceptuel relativement simple (Figure BI.9) permet de comprendre la différence de dimension fractale que l'on obtient selon la probabilité de collage. En effet, pour qu'une structure soit compacte, il faut que la porosité qu'elle développe pendant sa croissance ne soit pas trop importante. C'est-à-dire qu'il faut que les plus grands vides créés lors d'un choc, soient comblés par de nouvelles particules.

Lorsque la probabilité de collage est forte, il y a de grandes chances que les particules qui pourraient combler les vides se collent avant d'avoir pu les atteindre. Par contre, lorsque la probabilité de collage est faible, les agrégats peuvent explorer de nombreux sites avant de se coller définitivement. Ils ont donc plus de chance de combler la porosité.

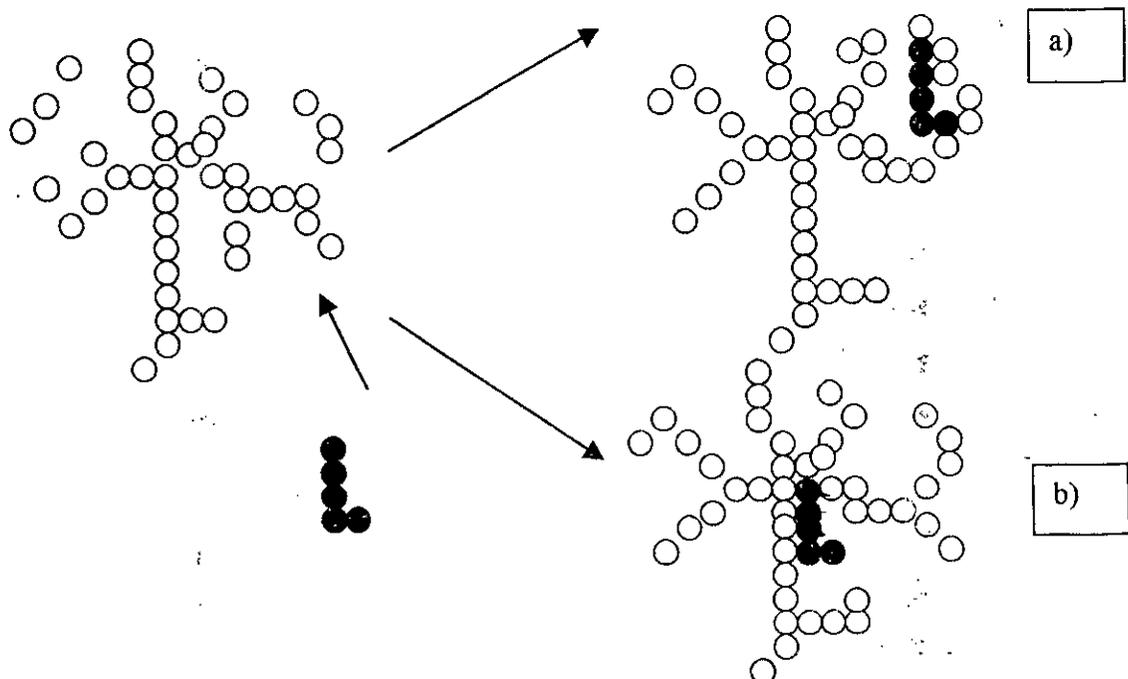


Figure BI.9. Impact de la probabilité de choc sur la structure des agrégats.  
a) *DLA*, b) *RLA*

Ces observations expérimentales et les modèles conceptuels qui ont été tirés sont confortés par de nombreuses simulations numériques. Ainsi, les classes d'universalité *DLA* et *RLA* sont très bien reproduites par les modèles « Cluster-Cluster » [173,174]. En effet, de nombreuses simulations effectuées sur de grands nombres de particules primaires montrent que lorsqu'il n'y a pas de répulsion entre les particules, la dimension fractale obtenue est de 1,78. Par contre, le fait d'introduire dans le modèle des probabilités de chocs efficaces très faibles conduit à des valeurs de dimension fractales de 2,1. Ces résultats sont donc en très bon accord avec les observations expérimentales. Les figures BI.10 et BI.11 montrent des flocs obtenus par simulation dans les modèles *DLA* et *RLA*.

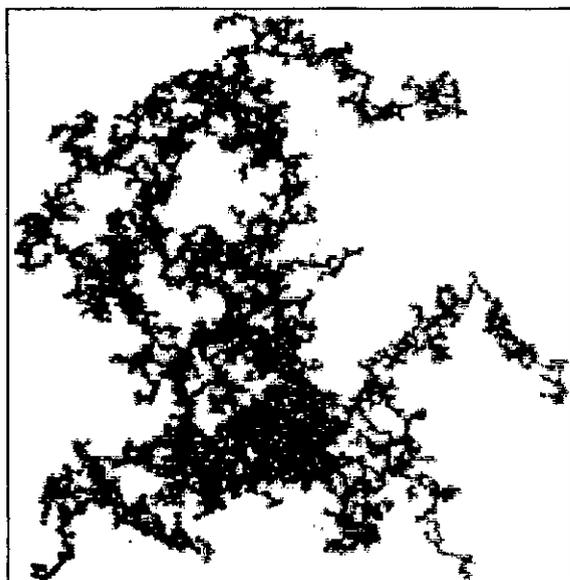


Figure BI.10. Agrégat obtenu par simulation dans le modèle *DLA*, (BUSHELL *et al.*, [175]).

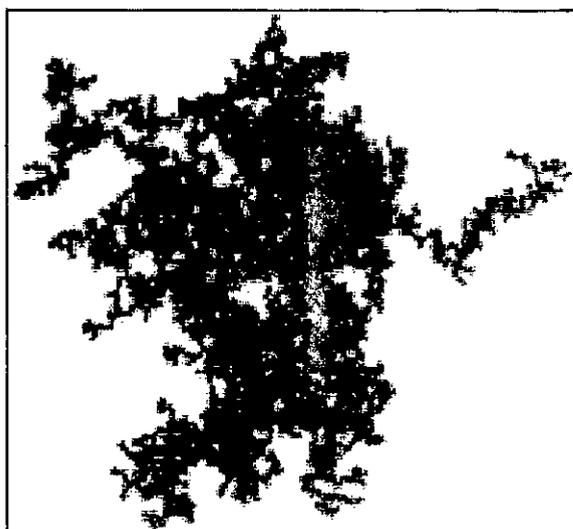


Figure B.I.11. Agrégat obtenu par simulation dans le modèle *RLA*, (BUSHELL *et al.*, [175]).

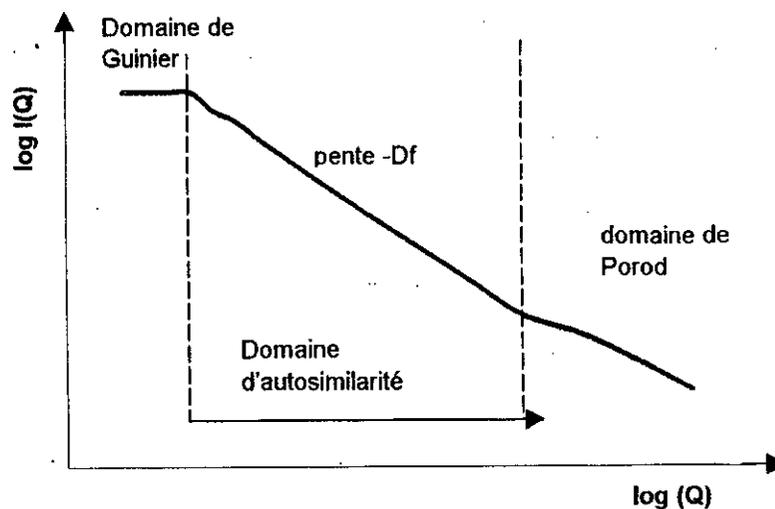


Figure BI.12. Détermination de la dimension fractale moyenne à partir de la courbe de diffusion de la lumière.

Le tableau BI.2 présente des valeurs de dimensions fractales obtenues par diffusion de la lumière par différents chercheurs.

Tableau BI.2. Différentes valeurs de la dimension fractale par différents chercheurs ayant utilisé la technique de la dispersion de la lumière.

Système colloïdal	Dimensions fractales ( $D_f$ )	Références
Agrégats bactériens	2,09-2,33	LAMBERT [177]
Eau de la seine (COT = 4 mg.l <sup>-1</sup> )	2,42 (pH=5,5) 2,28 (pH=7,5)	VILGÉ-RITTER [178]
Retenue de Ribou (COT = 8, 4 mg.l <sup>-1</sup> )	2,93 (pH=5,5) 2,11 (pH=7,5)	
Suspension de silice colloïdale + sulfate 'Al	2,1	LARTIGES [179]
Eau de rivière coréenne (COT = 5,5 mg.l <sup>-1</sup> )	1,84 (pH=5) 2,20 (pH=7)	KIM [180]
Agrégats d'oxyde d'Al	1,5-2,24	WAITE [181]
Agrégats d'hydroxyde de fer	2,25	JUNG [182]

### **Détermination de la dimension fractale**

Parmi les techniques disponibles généralement employées pour la caractérisation de la structure des agrégats, donc de la dimension fractale, on peut citer les techniques expérimentales utilisant la dispersion de la lumière ou des rayons X, la sédimentation et l'analyse images.

#### *a) Dispersion de la lumière*

L'allure d'une courbe de diffusion de la lumière est représentée sur la figure BI.12. On y distingue trois régions : le domaine de Guinier, la partie centrale (domaine d'autosimilarité) et le domaine de Porod.

- La zone de Guinier concerne le domaine des très petits angles et permet d'accéder au rayon de giration de la particule  $R_g$  par la formule (GUINIER[176]),

$$I(q) = I(0)e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad \text{Éq. BI.12}$$

- $I(q)$  et  $I(0)$  respectivement l'intensité diffusée par la suspension et par une particule élémentaire
- $q$ , le module du vecteur d'onde
- La partie centrale de la courbe de la diffusion de la lumière est le domaine qui permet la détermination de la dimension fractale,
- Le domaine de Porod concerne le domaine des grands angles et dépend de la surface de la particule ou, dans le cas de particules colloïdales, de l'interface solide-liquide.

La détermination de la dimension fractale se fait à partir de l'équation (BI.7). Dans le cas particulier d'une structure fractale autosimilaire,  $G(Q)$  varie comme  $Q^{-D_f}$  lorsque  $\Pi/R_g \leq Q \leq \Pi/R_0$  où  $R_0$ ,  $R_g$  et  $D_f$  désignent respectivement, le rayon de la particule élémentaire, le rayon de giration de l'agrégat et la dimension fractale de l'objet considéré.

La courbe  $\text{Log}I(Q) = f(\text{Log}Q)$  présente alors, une partie linéaire de pente négative égale à  $-D_f$  et permet donc de déterminer la dimension fractale moyenne des floccs étudiés (Figure BI.12).

*b) Technique de sédimentation*

Ces mesures imposent de réaliser des prises de vue directes de la décantation (effectuée en ligne) des floccs formés au cours d'une étape préalable de coagulation-floculation. En général, on adapte une colonne de décantation, dont les dimensions doivent être judicieusement choisies, en dessous du réacteur de floculation [148,167].

Les vitesses de chutes  $V_S$  et les diamètres  $d_f$  sont mesurés à l'aide d'une macrovidéo.

A partir de ces deux déterminations, on peut calculer la masse volumique effective des floccs ( $\rho_e = \rho_f - \rho_0$ ) en utilisant la loi de Stokes avec 0,8 comme valeur du coefficient de sphéricité des floccs.

$$V_S = \frac{g}{34\mu} \times (\rho_f - \rho_0) \times d_f^2 \quad \text{Éq. BI.13}$$

Avec,

- $g$  : accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ) ;
- $\mu$  : Viscosité cinématique de l'eau ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) ;
- $V_S$  : vitesse de sédimentation ( $m.s^{-1}$ ) ;
- $\rho_f$  : masse volumique du flocc ( $kg.m^{-3}$ ) ;
- $\rho_0$  : masse volumique de l'eau ( $kg.m^{-3}$ ).

TAMBO et WATANABE [148] ont proposé une relation entre la taille du flocc et sa densité, à l'issu de l'exploitation d'essais de floculation réalisés avec le sulfate d'aluminium :

$$\rho_e = \rho_f - \rho_0 = a.d_f^{-kp} \quad \text{Éq. BI.14}$$

où  $a$  et  $kp$  sont des constantes qui ne dépendent que du rapport :

ALT = masse d'aluminium introduit / masse de colloïde en suspension

Si on considère que les agrégats formés ont une structure d'objet fractal, on sait que leur masse est de la forme :

$$M(l) \sim l^D \quad \text{Eq. BI.15}$$

On peut déduire la relation :

$$\rho(l) = 1 - D - 3 \quad \text{Éq. BI.16}$$

En identifiant (BI.3) et (BI.16) on trouve :

$$kp = 3 - D_f$$

À partir des données de densité apparente des floccs, on peut calculer leur dimension fractal  $D_f$ .

Cette méthode sera utilisée pour la détermination de la dimension fractale lors de nos expériences. Cette méthode s'applique à une population de floccs ; on suppose dans ce cas là, que le principe d'autosimilarité est vérifié. Le tableau BI.3 présente des valeurs de dimensions fractales obtenues par différents chercheurs. CHAKRABORTI *et al.*, [142] n'utilisent pas de décanteur, les images sont prises directement dans le b cher de 2 litres du Jar-test ayant une forme rectangulaire.

Tableau BI.3. Différentes valeurs de la dimension fractale selon divers auteurs (technique de sédimentation couplée à l'analyse d'images).

Système colloïdal	Dimensions fractales		Références
	$D_{f_2}$	$D_{f_3}$	
Kaolin + sulfate d'Al		1,59-1,97	TAMBO et WATANABE [139]
Kaolin + chlorure ferrique		1,92	TAMBO et WATANABE [139]
Kaolin + sulfate d'Al	1,64		ADACHI <i>et al.</i> , [143]
Kaolin + sulfate d'Al	1,10-1,47		KELLIL [158]
Acide humique + sulfate d'Al	-	1,24	BACHE [175]
Kaolin + polyaluminium		1,2-1,4	ARATANI <i>et al.</i> , [176]
Floccs obtenus par neutralisation de charge (eau de lac)	1,84	2,57	CHAKRABORTI <i>et al.</i> , [142]
Floccs obtenus par sweep (eau de lac)	1,65	2,12	
Floccs obtenus par neutralisation de charge + Montmorillonite	1,81	2,51	
Floccs obtenus par sweep + Montmorillonite	1,77	2,39	

### c) Analyse d'images

L'analyse d'images est probablement l'une des techniques de caractérisation les plus anciennes des particules et l'une des plus souples, bien que la technique de sédimentation utilise l'analyse d'images pour l'exploitation des résultats. Ce terme est plus utilisé pour qualifier l'analyse d'images de floes obtenus par microscope.

Cette méthode nécessite le transfert des floes du bêcher du Jar-test dans une boîte à pétri pour l'observation au microscope. Des images directes des floes ont été obtenues à partir de divers instruments : microscopes électroniques de transmission, les microscopes optiques et les microscopes in situ.

L'obtention de la dimension fractale se fait en utilisant soit la méthode de « Box counting » ou celle des contours.

#### 1. Méthode de « Box counting »

Cette technique consiste à couvrir l'objet à analyser de carré de taille  $L$  ( $L$  correspond à la résolution de notre système) et  $N$ , le nombre de carrés exigés pour couvrir l'objet. Le processus est répété en utilisant une taille de  $L$  plus petite. La dimension fractale mesurée par cette technique est :

$$D_f = \log N / \log L \quad \text{Éq. BI.17}$$

La dimension fractale est obtenue en traçant le nombre de carré  $N$  en fonction de la taille  $L$  en coordonnées logarithmique (Figure BI.13).

La pente de la courbe donne la dimension fractale  $D_f = 1,73$  [175].

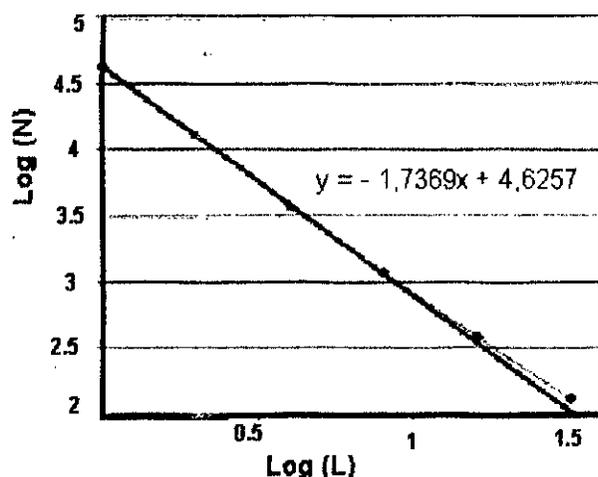


Figure BI.13. Courbe  $\text{Log}N$  en fonction de  $\text{Log}L$  obtenue par la méthode de boxcounting.

2. méthode des contours

KELLIL [167] a développé une méthode manuelle basée sur l'analyse du contour pour déterminer le caractère fractal du floc (Figure BI.14.)

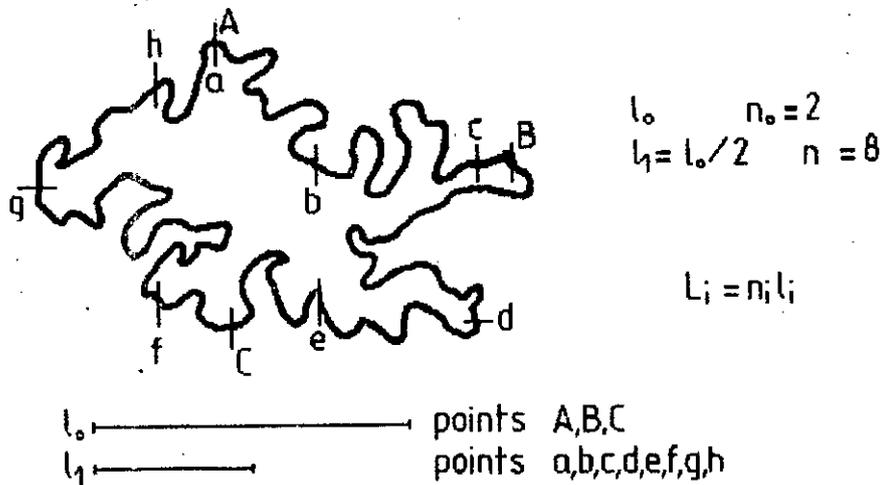


Figure BI.14. Détermination de la dimension fractale suivant la méthode du contour (KELLIL [167]).

À partir d'un point  $A$  choisi arbitrairement sur le contour du floc, on choisit une longueur de mesure  $l_0$ . On cherche le point  $B$  sur le contour du floc tel que  $AB = l_0$ . À partir de  $B$ , on recommence l'opération sur tout le contour du floc. La longueur du contour à l'échelle d'observation  $l_0$  est  $L = n_0 l_0$  ( $n_0$  étant le nombre de points  $B$ ).

On recommence l'opération avec une longueur  $l_i$  ( $l_i < l_0$ ). Le contour du floc  $L$  est de nature fractale s'il obéit à une loi de type :

$$L(l_i) = l_i^{1-D_C} \quad \text{Éq. BI.18}$$

Le tracé en coordonnées logarithmique  $L_i = f(l_i)$  traduit le caractère fractal du contour ; la pente  $a$  de la droite donne la dimension fractale de l'objet :

$$D_C = 1 - a$$

Le Tableau BI.4 donne les différentes valeurs de la dimension fractale pour la technique du microscope couplé à l'analyse d'image.

Tableau BI.4. Différentes valeurs de la dimension fractale par différents chercheurs ayant utilisé la technique du microscope couplé à l'analyse d'image.

Système colloïdal	Dimensions fractales		Références
	$D_{f_2}$	$D_{f_3}$	
Illite + sulfate d'aluminium	1,71	1,49	GORCZYCA <i>et al.</i> , [143]
Montmorillonite + sulfate d'Al	1,86	1,79	GORCZYCA <i>et al.</i> , [143]
Calcite + sulfate d'Al	1,97	1,65	GORCZYCA <i>et al.</i> , [143]
Silt + sulfate d'Al	1,80	1,37	GORCZYCA <i>et al.</i> , [143]
Bentonite + sulfate d'Al	1,4-1,8		FRANCESCHI [165]
Bentonite + chlorure ferrique	1,4-1,7		FRANCESCHI [165]
Eau de rivière coréenne (COT = 5,5 mg.L <sup>-1</sup> • pH=5 • pH=7	1,53 1,48		KIM [180]

### BI.2.5. Conclusion

Trois techniques principales pour mesurer la dimension fractale des agrégats ont été présentées. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients, mais elles peuvent être largement complémentaires. La dispersion de la lumière statique fonctionne très bien pour des systèmes de petits agrégats, avec un bas indice de réfraction et une structure lâche. Ces conditions sont défavorables pour la technique de sédimentation. En effet, les agrégats sédimentent difficilement de part leur petite taille et leur structure lâche. De plus, le bas indice de réfraction des agrégats les rendrait très difficiles à contraster par obtenir une bonne résolution de l'image. Bien que la sédimentation ait été longtemps employée pour caractériser le comportement de particules, l'absence d'un modèle précis de perméabilité limite la technique en tant que moyen de détermination de la porosité des agrégats fractal. Cependant, la détermination de la dimension fractale est relativement inchangée. L'analyse d'images fonctionne mieux pour de grandes particules de contraste élevé. On extrait l'information fractale à partir d'images contenant généralement un floc. Il y a un avantage à ceci, de part le fait qu'on obtienne des informations sur la variabilité de la

structure globale, quelque chose qui n'est pas évidente dans la technique de dispersion de la lumière. En plus, les fausses particules peuvent être exclues de l'analyse, éliminant largement le problème que la dispersion de la lumière a avec la contamination par les particules de poussières.

**Partie BII**

**ÉTUDE EXPERIMENTALE SUR  
LA COAGULATION DE LA  
MATIERE ORGANIQUE  
NATURELLE ET LA  
CARACTERISATION DES FLOCS**

## **BII.1. Élimination de la matière organique naturelle par coagulation - floculation**

### **BII.1.1 Introduction**

La coagulation-floculation avec les sels d'aluminium ou de fer est l'une des étapes les plus importantes dans les filières de traitement des eaux de consommation. L'efficacité des étapes telles que la décantation, la filtration, l'adsorption par charbon actif et la chloration dépend de la bonne mise en œuvre de la coagulation-floculation.

Les matières organiques naturelles dissoutes dans les eaux de surface peuvent être efficacement éliminées par la coagulation-floculation si les conditions opératoires sont convenablement choisies. Les facteurs influençant la coagulation-floculation des substances humiques sont principalement le type de coagulant utilisé et sa concentration, le pH et la concentration initiale de substances humiques. Les deux premiers paramètres étant les plus importants. De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude de l'élimination de la MON par coagulation-floculation.

Les objectifs de l'étude expérimentale sur la coagulation de la MON sont :

1. De comparer l'élimination de la matière organique pour différents types d'eaux à savoir une eau synthétique contenant  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  d'acide fulvique commercial, les eaux de barrage de Keddara ainsi que les trois extraits de MON du barrage de Keddara ;
2. De déterminer les conditions optimales (pH, concentration de coagulant) en utilisant le sulfate d'aluminium, coagulant souvent utilisé dans les filières de traitement d'eau et actuellement coagulant utilisé à l'usine de Boudouaou pour traiter les eaux de Keddara.

### **BII.1.2. Procédure expérimentale**

#### ***Origines des eaux brutes***

Les eaux brutes utilisées dans les différentes expériences de coagulation-floculation sont donc:

1. Les eaux du barrage Keddara qui alimentent, en partie, la capitale Alger ;
2. Une eau synthétique contenant  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de l'acide fulvique commerciale ;
3. Les eaux contenant les extraits de MON du barrage de Keddara (Acide humique, acide fulvique et acide hydrophile).

#### *1. Les eaux brutes du barrage de Keddara*

Les eaux brutes utilisées dans nos expériences ont été prélevées en amont de la station de traitement d'eau potable de Boudouaou en mois d'octobre 1998. Elles proviennent du barrage de Keddara.

Les caractéristiques physico-chimiques sont relativement variables. Les analyses de l'échantillon d'eau brute ont été effectuées au laboratoire de l'agence nationale des ressources hydrauliques (ANRH) de Blida.

Les résultats (Tableau BII.1) montrent que cette eau présente une minéralisation moyenne de  $756 \text{ mg.L}^{-1}$  et une dureté élevée de  $45,35^\circ\text{F}$  classant cette eau comme une eau dure.

La présence de sulfate à la concentration de  $230 \text{ mg.L}^{-1}$  est jugée acceptable ainsi qu'une concentration en matière organique estimée à  $5,2 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à un COT de l'ordre de  $2,7 \text{ ppm}$ .

#### *2. Solution mère d'acide fulvique*

L'acide fulvique employée dans notre étude est fourni par la société *Cheetah Chemicals limited*. Pour 100 grammes de ce produit commercial, plus de 70 grammes de matière sont de l'acide fulvique, la partie insoluble ne représente que 5 grammes.

La distribution des masses moléculaires des composés solubles dans l'eau a été réalisée par chromatographie à perméation de gel [185].

Tableau BII.1: Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du Barrage de Keddara.

Paramètres	Valeurs
Température (°C)	21,5
pH	7,80
Conductivité ( $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$ )	1200
Turbidité (NTU)	5
TAC (°F)	19,6
TH (°F)	45,35
$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	207
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	8
$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	0,16
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	230
$\text{Mn}^{2+}$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	0,045
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	178
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	103
$\text{Al}^{3+}$ ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	0
Matière organique ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	5,2
COT ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	2,7
Minéralisation ( $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ )	756

La figure BII.1 montre deux pics évidents : l'un avec une masse moléculaire au voisinage de 1000 daltons correspondant à l'acide fulvique, l'autre avec une masse moléculaire entre  $10^6$  et  $10^7$  daltons correspondant aux autres composés solubles tels les acides humiques et hymatomélaniques. Quant à la partie insoluble, il s'agit d'humines et de particules minérales [114].

La solution concentrée de 1g/L d'acide fulvique (solution mère) est préparée en dissolvant 1g d'acide fulvique dans 62,5 mL de solution NaOH 2N, qu'on complète à un litre avec l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 24 heures et ensuite conservée à une température de 4°C à l'abri de la lumière.

Les solutions à 10 mg.L<sup>-1</sup> d'acide fulvique, utilisées dans nos expériences, sont préparées à partir de dilutions de la solution mère.

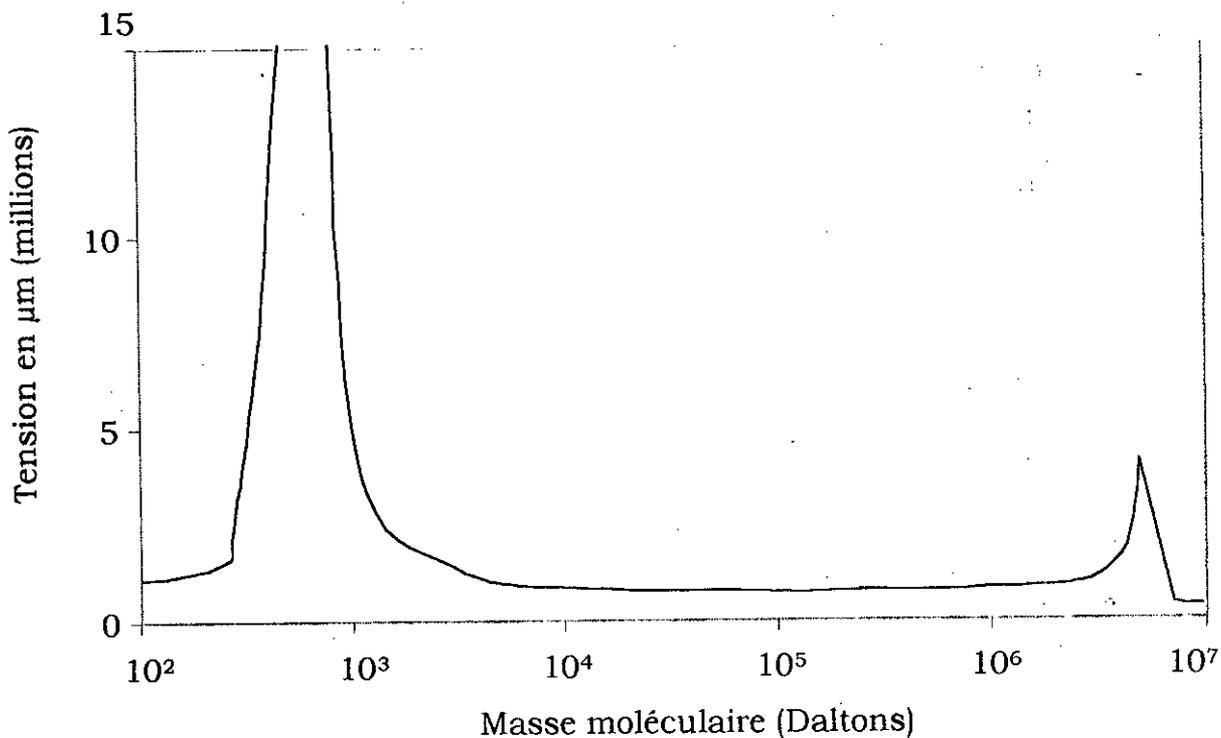


Figure BII.1. Analyse de l'acide fulvique fourni par la société *Cheetah* par chromatographie à perméation de gel [185].

### 3. Les eaux contenant les extraits de MON du barrage de Keddara (Acide humique, acide fulvique et acide hydrophile)

Ces eaux ont été préparées à partir de 6 à 8 mg.L<sup>-1</sup> de substance extraite, soit entre 3 et 4 mg.L<sup>-1</sup> en carbone organique total (COT) dans de l'eau distillée.

La teneur exacte des solutions a été vérifiée dans chaque cas par l'analyse du COT avant chaque expérience.

### Produits et réactifs

#### Sulfate d'aluminium

Le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé est de qualité analytique. La solution mère est préparée quotidiennement dans l'eau distillée à 2g/L. Le tableau BII.2 présente les différentes façons d'exprimer la concentration du sulfate d'aluminium à savoir :

- $\text{mg.L}^{-1}$  d'  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{mole.L}^{-1}$  d'aluminium total,
- $\text{mg.L}^{-1}$  d'aluminium.

Tableau BII.2. Conversions entre différentes unités de concentration d'aluminium.

$\text{mg Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} \text{ M Al}_T$	$\log[\text{Al}_T]$	$\text{mg.L}^{-1}\text{d'Al}$
5	15	-4,82	0,41
10	30	-4,52	0,81
15	45	-4,35	1,21
20	60	-4,22	1,61
25	75	-4,12	2,02
30	90	-4,04	2,43
35	105	-3,97	2,82
40	120	-3,92	3,24
45	135	-3,86	3,64
50	150	-3,82	4,04
55	165	-3,78	4,45
60	180	-3,74	4,86
65	195	-3,70	5,26
70	210	-3,67	5,67
80	240	-3,61	6,48
90	270	-3,56	7,29
100	300	-3,52	8,07
110	330	-3,48	8,91
120	360	-3,44	9,72

#### Autres réactifs

La soude et l'acide chlorhydrique (0,1 N) utilisés pour ajuster le pH sont de qualité analytique. Les solutions de ces réactifs à 0,01N sont préparées dans l'eau distillée.

### Méthodes de mesure

Les analyses effectuées au cours de nos expériences sont basées sur la détermination de paramètres globaux afin d'évaluer l'efficacité du traitement. Ces paramètres sont la mesure de l'absorbance en UV à 254 nm, le carbone organique total (COT) et le pH. Ces méthodes de mesure ont été développées dans le paragraphe AII.2.1.

### BII.1.3. Technique expérimentale

#### Jar-test

Le jar-test, par sa simplicité d'emploi et une bonne reproductibilité des résultats en font un appareil bien adapté à l'étude de la coagulation-floculation.

Le Jar-test que nous avons utilisé, de marque Bioblock, est composé de 6 agitateurs dont la vitesse de rotation peut varier entre 10 et 200 tr/min. Les pales sont de type à hélices (75mm x 20mm) (Figure BII.2) et le volume des béchers est de 1 litre (hauteur 185 mm, diamètre extérieur 94 mm).

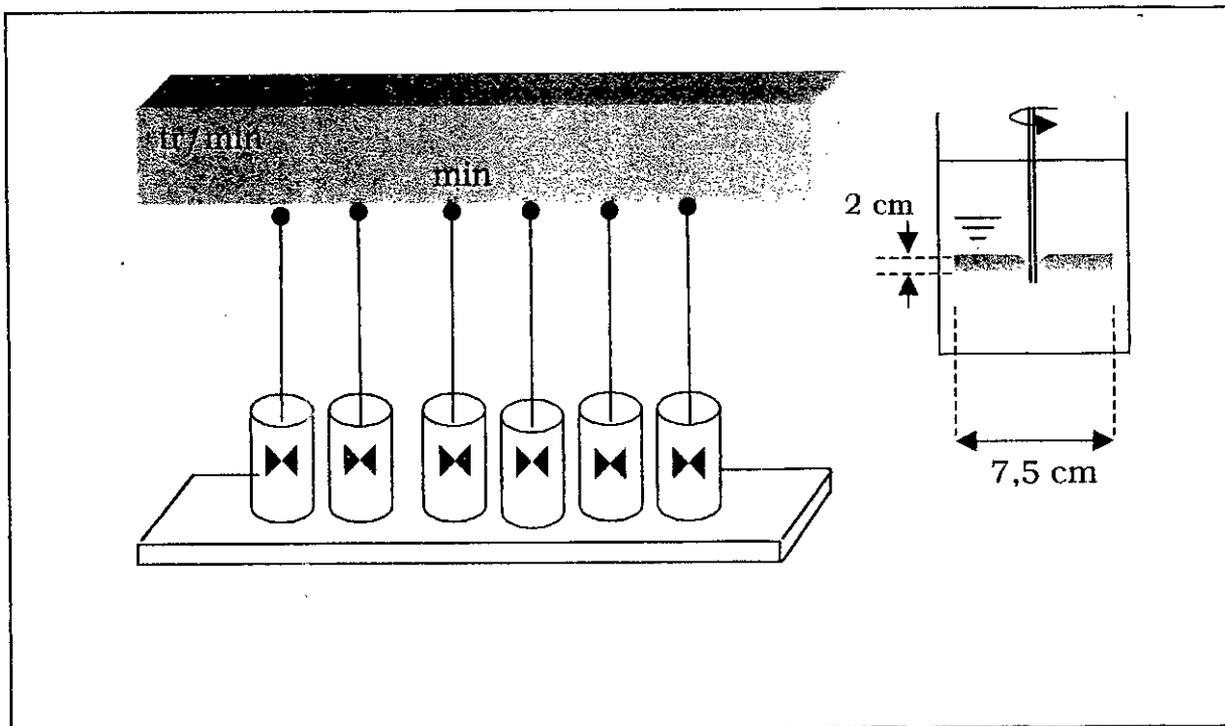


Figure BII.2. Dispositif expérimental de la coagulation floculation "Jar-test".

### **Protocole expérimental**

Après avoir rempli chacun des 6 bâteaux d'un litre d'eau à traiter, les échantillons sont mélangés à grande vitesse 150 tr/min, en fixant au départ le pH en ajoutant une base (soude à 0,1N) ou un acide (acide chlorhydrique à 0,1N), puis on ajoute différentes concentrations de sulfate d'aluminium. On ajuste à nouveau le pH fixé au départ. La vitesse de mélange est maintenue pendant 1 minute. Cette étape est suivie d'une agitation lente (floculation) effectuée à 40 tr/mn pendant 20 minutes. Après une décantation d'une heure, on prélève environ 50 mL du surnageant pour effectuer les mesures de l'absorbance UV à 254 nm, du COT et du pH.

#### **BII.1.4. Résultats expérimentaux**

##### ***Essais avec l'eau brute du barrage de Keddara***

Pour chaque pH, deux à trois Jar-test (12 à 18 échantillons) ont été réalisés avec différentes concentrations de coagulant. Les résultats des essais en Jar-test (80 à 100 points) sont présentés sur la figure BII.3 en reportant le logarithme de la concentration exprimée en mole d'Al en fonction du pH. On aboutit ainsi à des zones iso-efficacités d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm.

La figure BII.3 fait apparaître ainsi, l'existence de zones de forte efficacité dont la position est fortement dépendante du pH et de la concentration du sulfate d'aluminium.

On observe sur cette figure l'existence de deux zones où l'efficacité d'élimination de la matière organique en terme d'absorbance UV à 254 nm atteint un pourcentage important.

1. Une première zone où le pourcentage d'élimination de la matière organique contenue dans les eaux du barrage de Keddara atteint des valeurs de 50 à 60%. Cette zone correspond à des valeurs de pH comprises entre 4,5 et 5 et des concentrations de sulfate d'aluminium de 10 à 30 mg.L<sup>-1</sup>, soit des doses relativement faibles ;
2. Une deuxième zone où le pourcentage d'élimination de la matière organique en terme d'absorbance UV à 254 nm est maximale et atteint

des valeurs supérieures à 60%. Les valeurs de pH sont comprises entre 6,5 et 8,2 mais la concentration de sulfate d'aluminium requise est plus importante (35 à 110 mg.L<sup>-1</sup>).

Aux pH voisins de 7, on observe le phénomène de « enhanced coagulation » ; en effet, en augmentant la dose on augmente le pourcentage d'élimination de la matière organique.

En dehors de ces deux zones, le pourcentage d'élimination de la matière organique en terme d'absorbance UV à 254 nm est moins importante.

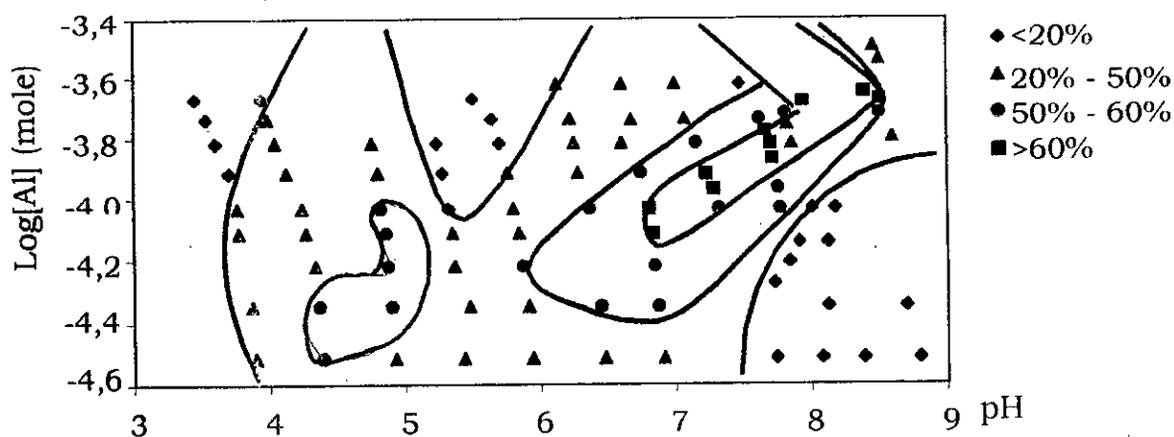


Figure BII.3. Pourcentage de réduction de la matière organique contenue dans les eaux de barrage de Keddara.

#### **Essais avec l'eau contenant de l'acide fulvique commercial**

Dans la deuxième partie de nos essais, l'eau brute est préparée à partir de 10 mg.L<sup>-1</sup> d'acide fulvique correspondant à un COT de 4,5 mg.L<sup>-1</sup> dans de l'eau distillée.

La figure BII.4 fait apparaître l'existence, là aussi, de zones de forte efficacité dont la position est fortement dépendante du pH et de la concentration du sulfate d'aluminium.

On observe, également, sur cette figure :

1. Une zone d'efficacité importante pour des pH acides (pH 4,5 à 5,5) où le pourcentage d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm étant

comprise entre 50 et 60% pour de faibles concentrations d'Al (20 à 30 mg/L).

2. Une deuxième zone de déstabilisation est observée pour des pH basiques (pH 7 à 8) où le pourcentage d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm est supérieure à 60 % mais, cette fois-ci, à fortes concentrations d'Al (de l'ordre de 50 à 110 mg.L<sup>-1</sup>).

Un décalage des zones iso-efficacités d'élimination de l'absorbance UV à 254 nm est observé par rapport aux eaux brutes du barrage de Keddara où les zones sont plus pénétrantes. Ce décalage est dû essentiellement aux caractéristiques physico-chimiques des eaux du barrage. Compte tenu de la présence de matières colloïdales d'origine minérales (turbidité) et de la dureté de l'eau.

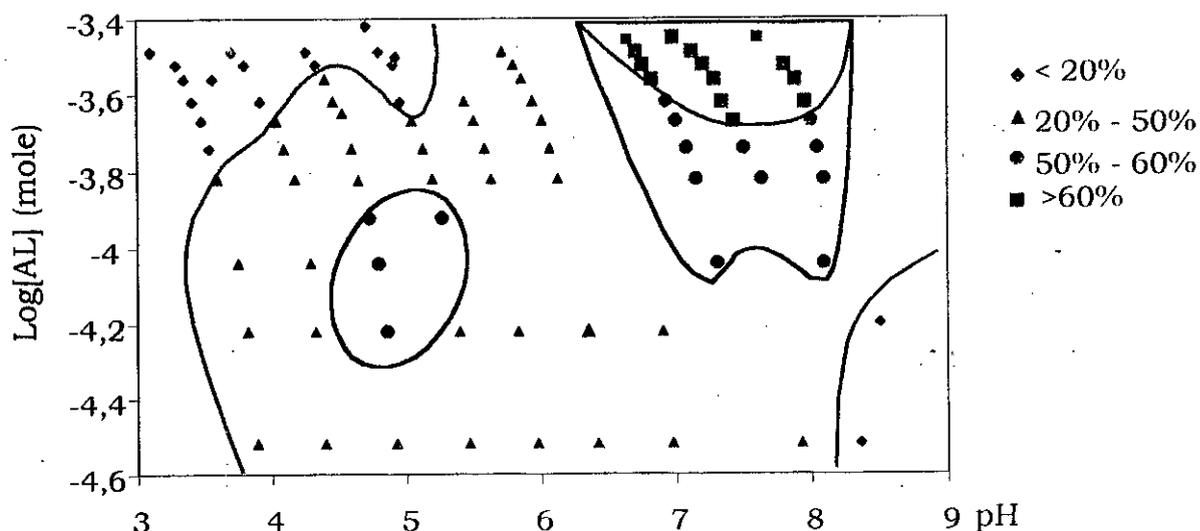


Figure BII.4. Pourcentage de réduction de la matière organique contenue dans les eaux contenant des acides fulviques commerciaux coagulation par la sulfate d'aluminium.

#### **Essai avec l'eau contenant les extraits de MON de Keddara**

Nous avons étudié sur les trois extraits (AH, AF, AHy), l'influence du pH de coagulation sur la réduction de la matière organique (mesuré par le COT et UV à 254 nm) à partir de solutions contenant 3 à 3,5 mg.L<sup>-1</sup> de la fraction considérée en terme de COT et pour une concentration fixe de 1 mg d'Al/mg de COT.

La figure BII.5 montre que les pourcentages de réduction (%R) maximums sont obtenus pour un pH compris entre 6,5 et 7,5 pour les trois fractions. Les acides humiques et fulviques présentent les meilleures réductions qui sont d'ailleurs sensiblement égaux. Cependant, les réductions en terme de COT n'excèdent pas les 40 %. La réduction de l'acide hydrophile est moins bonne et ne dépasse pas les 24 %. En outre, on remarque une meilleure réduction en terme d'absorbance UV.

L'étude de l'influence de la concentration du sulfate d'aluminium sur la réduction de la matière organique a été menée à un pH fixe égale à 7,5 (Figure BII.6). Cette valeur peut être considérée comme optimale pour les trois fractions étudiées. Ainsi, les meilleurs pourcentages de réduction sont obtenus pour une concentration de 1 mg d'Al/mg de COT.

L'étude en Jar-test a permis de montrer que les acides humiques et fulviques représentent les fractions les plus aptes à coaguler-floculer en présence d'aluminium. L'abattement voisin de 40% en COT est dû, essentiellement, à la faible absorbance relative des extraits. En effet, EDZWALD [134] préconise de faible abattement (de l'ordre de 30 %) pour des valeurs d'absorbance relative inférieure à 0,03.

Pour les trois extraits, les meilleurs abattements sont obtenus à pH de 7,5 et une concentration d'aluminium de 1 mg d'Al/mg de COT. Pour toutes les fractions, l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm a été plus importante que celui du COT, attestant d'une réduction préférentielle des structures aromatiques (PHA).

VILGE-RITTER [178], en utilisant la pyrolyse CG/SM a pu montrer une sélectivité des coagulants vis-à-vis de certains types de biopolymères. Ces travaux développés sur l'eau de la Seine (France), faiblement chargée (COT = 4 mg.L<sup>-1</sup>), a permis la comparaison de la répartition de la MON dans l'eau brute avec celle dans les floes formés respectivement lors de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, au chlorure ferrique et aupolychlorosulfate d'aluminium (PACS).

Les résultats obtenus (Tableau BII.3) montre qu'il existe des affinités entre les coagulants et les familles de biopolymères. En effet, la distribution des biopolymères de l'eau brute est considérablement modifiée dans les floes obtenus par les sels de fer et d'aluminium.

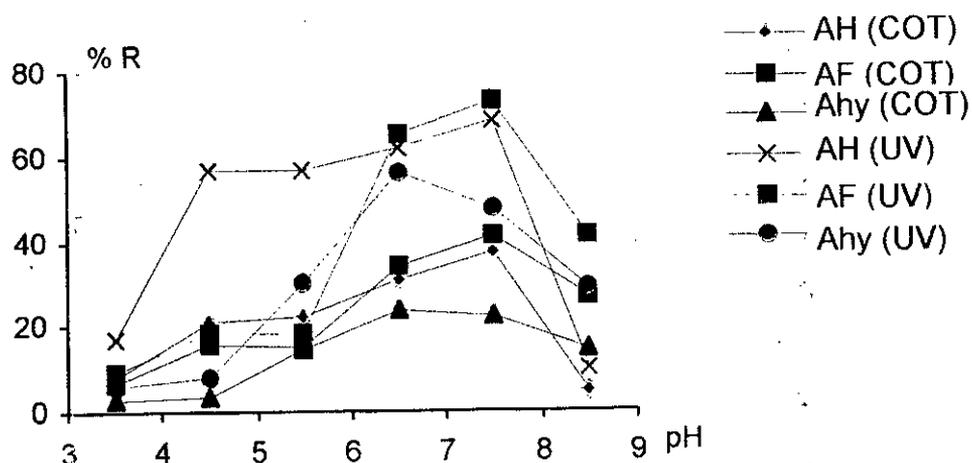


Figure BII.5. Pourcentage de réduction de la matière organique des trois extraits en terme de COT et UV à C = 1 mg d'Al/mg COT (Variation du pH).

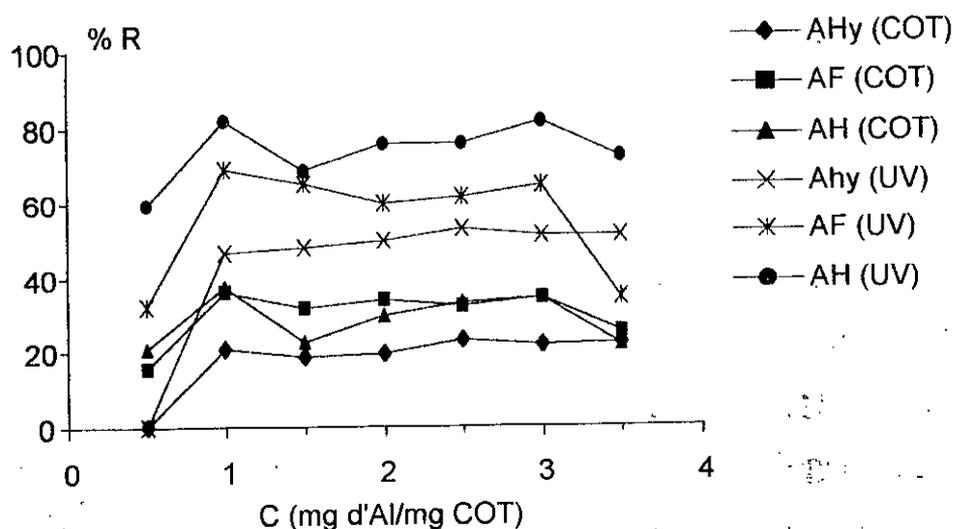


Figure BII.6. Pourcentage de réduction de la matière organique en terme de COT et UV à pH = 7,5 (Variation de la concentration du coagulant).

L'analyse par pyrolyse-CG/SM a révélé que les composés de type poly hydroxy aromatiques (PHA) ont une forte affinité pour les coagulants Fe(III+) et Al(III+). Quelles que soient les valeurs du pH et de la concentration du

coagulant, le pourcentage de PHA dans les floes obtenus est supérieur à celui de l'eau brute. Par ailleurs, le pourcentage des PHA dans les floes augmente avec l'augmentation du pH (de 6 à 8). Cela est essentiellement dû à une déprotonation des -OH des groupes phénoliques.

Plusieurs études sur la MON ont montré que la titration des groupes phénoliques de la MON a lieu quantitativement à des pH de l'ordre de 8, et qu'à des pH plus faibles, le phénomène est négligeable. Les autres familles de biopolymères semblent moins réactives.

Tableau BII.3. Répartition des différents biopolymères (% du COD) dans l'eau brute et les floes après lyophilisation [178].

		concentration x 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>												
		Chlorure ferrique				Sulfate d'aluminium				PACS				
		pH 5,5		pH 7,5		pH 6		pH 8		pH 6		pH 8		
		0,5	2	0,5	2	0,32	1,3	0,32	1,3	0,35	1,4	0,35	1,4	
Eau brute		Répartition des différents biopolymères après essais de coagulation-floculation												
		21	23	13	13	37	21	17	40	9	68	27	60	42
	PS (%)	21	23	13	13	37	21	17	40	9	68	27	60	42
	PR (%)	3	10	6	0	11	11	5	11	0	8	3	13	13
	AS (%)	41	2	51	7	1	38	36	3	1	0	6	8	8
	PHA (%)	14	47	27	61	34	26	39	42	87	16	54	10	29
	Divers (%)	21	18	3	19	17	4	3	4	3	8	10	9	8

### BII.1.5. Conclusion

L'étude en Jar-test sur les extraits de Keddara a permis de montrer que les acides humiques et fulviques représentent les fractions les plus aptes à coaguler-floculer en présence d'aluminium. L'abattement voisin de 40% en COT est dû essentiellement à la faible absorbance relative des extraits.

Pour toutes les fractions, l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm est plus important que celui du COT, attestant ainsi d'une réduction préférentielle des structures aromatiques.

Ces résultats montrent que d'un point de vu appliqué, malgré l'optimisation des conditions de coagulation, la MON du barrage de Keddara ne peut être éliminer que partiellement au niveau de l'usine d'eau potable de Boudouaou (Algérie).

Ces expériences en Jar-test, sur les extraits naturels du barrage de Keddara, ont montré que la concentration optimale pour les trois fractions est de 1 mg d'Al/mg de COT pour un pH égale à 7,5.

Ces concentrations seront utilisées lors des expériences menées pour la caractérisation morphologique des floes (pour les trois extraits) afin de prédire leur aptitude à la sédimentation.

Par ailleurs, l'étude en Jar-test sur les acides fulviques commerciaux a mis en évidence l'existence de deux zones d'élimination maximale de la matière organique en fonction du pH, d'une part, et de la concentration, d'autre part.

Une première zone à pH acide (4,5 - 5,5) où le pourcentage de réduction est de (50% - 60%) pour une concentration d'aluminium (20 à 30 mg.L<sup>-1</sup>).

Une seconde, à pH basique (7 - 8) où le pourcentage de réduction est supérieure à 60% pour une concentration d'aluminium comprise entre 50 et 100 mg. L<sup>-1</sup>.

Ces zones d'élimination seront retenues pour l'étude des caractéristiques morphologiques des floes par analyse d'images dans le but essentiel est la proposition d'hypothèses quant aux mécanismes réactionnels susceptibles d'exister entre la matière organique et les espèces prédominante de l'aluminium pour chaque pH.

## **BII.2. Analyse d'images**

### **BII.2.1. Dispositif expérimentale**

Les expériences de caractérisation morphologiques des floccs sont réalisées sur une installation qui a été conçue dans ce but (Figure BII.7). Elle est composée d'un réacteur de coagulation-floculation de type Actiflo® dont les dimensions sont normalisées de manière à pouvoir accéder aux différents grandeurs hydrodynamiques (puissance dissipée, gradient moyen de vitesse).

Une colonne de décantation est directement connectée au flocculateur grâce à un raccord à passage direct équipé d'une vanne. Sur cette colonne, longue de 400 mm et de diamètre interne 50 mm, est installé un dioptre pour permettre l'observation des floccs à l'aide d'une caméra vidéo.

#### **Réacteur de coagulation-floculation**

Les floccs sont produits dans le réacteur Actiflo® qui comporte des baffles et un mobile d'agitation de type GMP (grandes pâles).

#### *Paramètres caractéristiques du réacteur Actiflo®*

##### *1. Géométrie du réacteur*

La figure BII.8 illustre l'ensemble du dispositif.

- Cuve en plexiglas,
- Diamètre intérieur du réacteur  $D = 15.10^{-2}$  m,
- Hauteur d'eau dans le réacteur  $H = 15.10^{-2}$  m,
- Nombre de baffles  $n_c=3$ ,
- Nombre de pales  $n_p = 3$ ,
- Diamètre de l'agitateur  $d = (2/3)D = 10.10^{-2}$  m,
- Épaisseur d'une baffle  $b' = 2.10^{-2}.D = 0,3.10^{-2}$  m,
- Largeur d'une baffle  $b = 10^{-1}.D = 1,5.10^{-2}$  m,
- Distance du mobile par rapport au fond de la cuve,
- $Y = (1/3)D = 5.10^{-2}$  m,
- Nombre de puissance  $N_p = 0,43$ ,
- La vitesse de rotation du mobile est variable : 150 tr/min pour la phase de coagulation et 60 tr/min pour la phase de floculation,
- Volume d'eau dans le réacteur est  $2,65.10^{-3}$  m<sup>3</sup>.

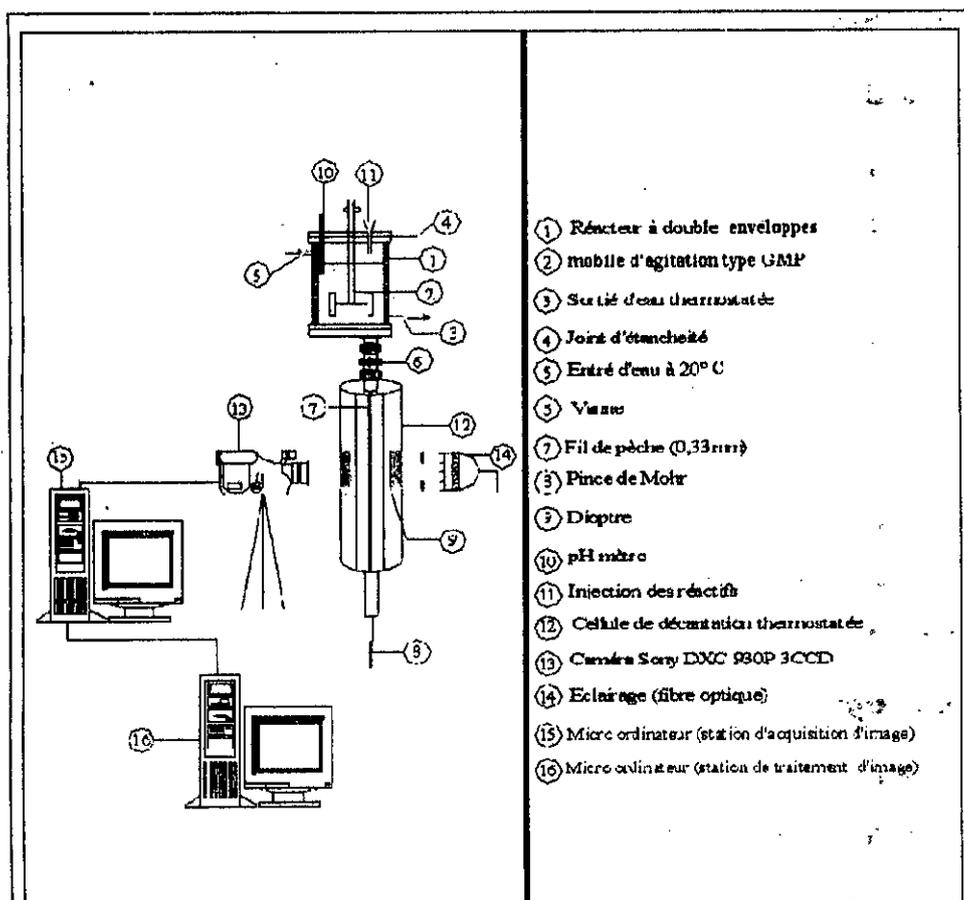


Figure BII.7. Dispositif expérimental de mesure des dimensions des flocs par la méthode du traitement d'image.

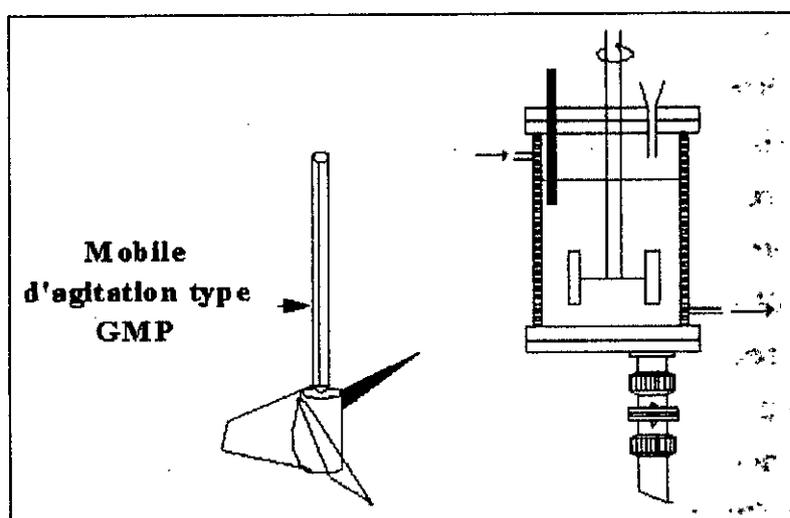


Figure BII.8. Schéma du réacteur Actiflo® et son système d'agitation.

a) Calcul des grandeurs hydrodynamiques du pilote.

De façon générale, un réacteur de coagulation-floculation peut être caractérisé par des paramètres globaux :

- Le nombre de Reynolds ;
- La puissance dissipée ;
- Le gradient moyen de vitesse.

1. Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds caractérise la nature de l'écoulement en bout de pale :

$$Re = \frac{NxD_p^2}{\nu} \quad \text{Éq. BII.1}$$

Avec,

- $N$ , la vitesse de rotation de l'agitateur ( $\text{tr.s}^{-1}$ ) égale à  $1 \text{ tr.s}^{-1}$  ;
- $D_p$ , le diamètre de l'agitateur (m) égal à  $0,1 \text{ m}$ ,
- $\nu$ , la viscosité cinématique du liquide ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) égale à  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Donc  $Re = 10^4$

Pour cette valeur élevée du nombre de Reynolds, le nombre de puissance du mobile d'agitation peut être considéré constant  $N_p = 0,43$  [166].

2. Puissance dissipée par unité de volume de suspension

La puissance dissipée est calculée par la formule suivante [166]:

$$P_d = N_p \times \rho \times d^5 \times N^3 / V \quad \text{Éq. BII.2}$$

avec,

- $N_p = 0,43$ ,
- $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,
- $d = 0,10 \text{ m}$ ,
- $N = 1 \text{ tr.s}^{-1}$ ,

(Figure BII.9). Il est ainsi possible d'évacuer la chaleur apportée par l'éclairage et de maintenir la suspension à une température constante au voisinage de 20°C.

Ce dispositif est essentiel pour éviter la formation de courant de convection susceptible de perturber de façon importante la sédimentation.

Cette cellule de décantation est équipée d'un dioptré pour permettre une bonne visualisation des floes et éliminer les effets des parois concaves sur les images obtenues par la caméra.

Cette colonne est initialement remplie avec le liquide surnageant obtenu au cours d'un essai préalable en Jar-test dans les mêmes conditions de traitement que celles utilisées dans le réacteur.

On peut donc considérer que le liquide interstitiel dans le réacteur et le liquide qui remplit initialement la colonne de décantation sont identiques.

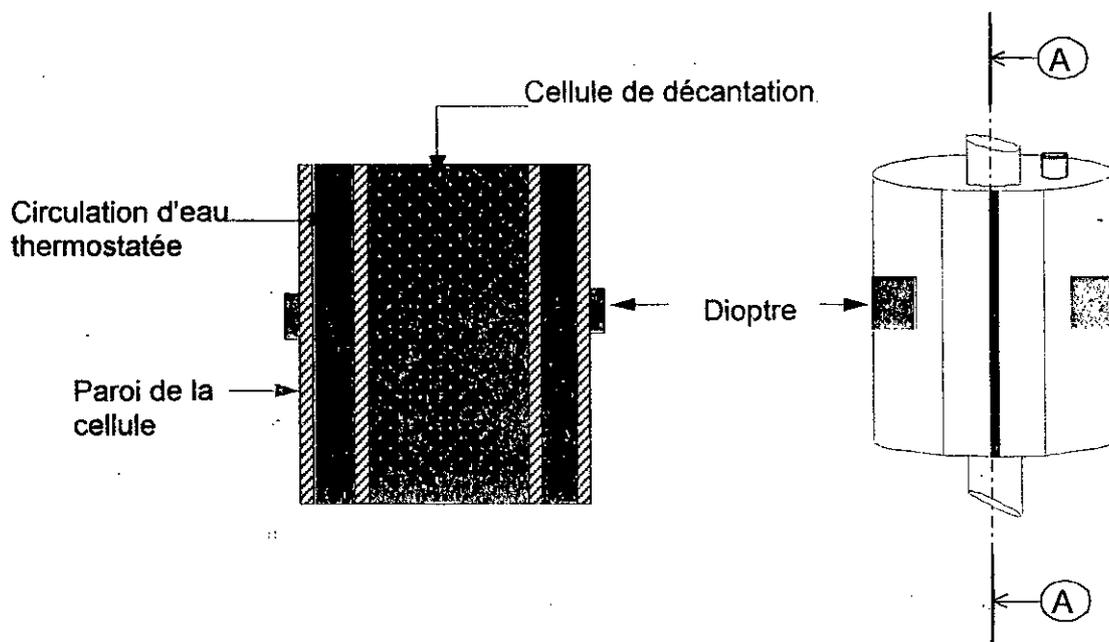


Figure BII.9. Schéma de la cellule de décantation.

### ***Système d'acquisition et traitement d'image***

L'acquisition et le traitement d'images sont les outils de base de l'étude expérimentale.

$$\bullet V = 2,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Donc :

$$P_d = \frac{0,43 \times 1000 \times (0,10)^5 \times 1^3}{2,65 \cdot 10^{-3}} = 1,62 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$$

### 3. Gradient moyen de vitesse

Le gradient moyen de vitesse est calculé par la formule suivante :

$$G = (p_d / \mu)^{0,5} \quad \text{Éq. BII.3}$$

avec,

$G$ , le gradient de vitesse en  $\text{s}^{-1}$ ,

$P_d$ , la puissance dissipée en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

$\mu$ , la viscosité dynamique de l'eau égale à  $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Alors :  $G = 40,28 \text{ s}^{-1}$  puisque

$$G = (p_d / \mu)^{0,5} = \left( \frac{1,62}{10^{-3}} \right)^{0,5} = 40,28 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est comparée aux valeurs généralement utilisées pour un traitement classique en réacteur agité où  $G$  doit être comprise entre 30 et  $100 \text{ s}^{-1}$ . Cet intervalle correspond aux conditions optimales d'une bonne coagulation-floculation. Par ailleurs, le nombre adimensionnel de CAMP ( $G \times t$ ) a été déterminé. En effet, pour un temps de séjour  $t$  de 20 minutes :

$$G \times t = 20 \times 60 \times 40,28 = 4,83 \times 10^4$$

Cette valeur appartient à l'intervalle préconisé par Camp pour avoir une bonne floculation :  $10^4 < G \times t < 10^5$  [186].

### **Cellule de décantation thermostatée**

À la sortie du pilote Actiflo®, les floes sédimentent dans une colonne cylindrique en verre (hauteur 400 mm, diamètre 50 mm) qui peut être isolée ou raccordée au réacteur. La colonne de décantation est équipée d'une double parois dans laquelle circule en continu de l'eau de refroidissement

### *Système d'acquisition d'image*

Les images des flocs sont acquises par une caméra Sony DXC 930P 3CCD Color, reliée à un microscope Nikon SMZ-U. Ces images sont visualisées via une carte d'acquisition d'image Matrox Meteor, sur la station d'acquisition, grâce au logiciel Visilog 5.2 (Noesis). Les acquisitions se font in situ, en plaçant le microscope à la verticale de la colonne de décantation.

L'éclairage de la cellule de décantation est réalisé grâce à une fibre optique. Lors des essais, réalisés avec des extraits naturels de matière organique, l'image des flocs n'était pas suffisamment contrastée ce qui a nécessité le recours à une source laser pour augmenter le contraste. La calibration s'effectue par un fil de pêche de diamètre de 330  $\mu\text{m}$ .

### *Système de traitement d'image*

Le traitement de l'image est donc réalisé grâce au logiciel Visilog 5.2 implanté sur la station d'image.

Un programme en C++ a été développé pour le traitement des images obtenues en phase d'acquisition (annexe BI).

Ce traitement est basé :

- i. sur un seuillage des niveaux de gris (binarisation de l'image),
- ii. sur l'application d'opérateurs arithmétiques et géométriques (ex : dilation ou érosion, remplissage d'objets géométriquement définis, suppression d'objets situés en bordure d'image, etc.),
- iii. sur la détection de contours sur des filtrages (ex : élimination d'objets de taille trop petite)
- iv. et sur la reconnaissance de formes.

La dernière étape du traitement d'images est l'analyse des flocs identifiés sur l'image traitée. Ainsi, la détermination directe des différentes caractéristiques des flocs est obtenue, à savoir :

1. L'aire de la surface projetée du floc ( $S$ ),
2. Le périmètre de l'image projetée du floc ( $P$ ),

3. Le diamètre équivalent du floc ( $d_f$ ) défini par l'équation :

$$d_f = \left( \frac{4 \times S}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Éq. BII.4}$$

4. Le facteur de forme défini par la relation :

$$FF = \frac{4 \pi \times \text{aire}}{(\text{périmètre})^2} = \frac{4 \pi \times S}{P^2} \quad \text{Éq. BII.5}$$

### **BII.2.2. Procédure expérimentale**

Après avoir rempli le pilote Actiflo® de 2,65 litres d'eau à traiter, l'échantillon est mélangé à grande vitesse à 150 tr/min pendant 1mn, en ajoutant la dose de sulfate d'aluminium préalablement déterminée par Jar-test. Le pH est maintenu constant en ajoutant une base (soude à 0,1 N) ou un acide (acide chlorhydrique à 0,1 N). Cette étape est suivie d'une agitation lente (floculation) effectuée à 60 tr/min pendant 20 minutes. À la fin de cette période, la vanne reliant l'Actiflo® à la colonne de décantation est ouverte. Les floes formés dans le réacteur Actiflo® sédimentent dans la colonne de décantation. Des images bien contrastées des floes sont prises.

Quatre expériences d'analyse d'images ont été effectuées sur les floes obtenus à partir :

1. Des fractions extraites sur les prélèvements d'eau du barrage de Keddera (acides fulviques et acides hydrophiles) ;
2. Des acides fulviques commerciaux à pH = 5 et pH = 7

### **Traitement statistique des résultats**

Les résultats obtenus lors des différents essais (diamètre, surface, périmètre et facteur de formes) ont été traités statistiquement de la manière suivante :

- a) Construction des histogrammes ;
- b) Ajustement des histogrammes expérimentaux à des distributions de référence.

Les histogrammes obtenus précédemment sont ajustés suivant des distributions de référence, à savoir :

- i. Distribution normale,
- ii. Distribution log normale,
- iii. Distribution gamma.

### 1. Test d'ajustement

L'hypothèse de conformité de l'échantillon (résultats des expériences) est testée selon le test Ki-2

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[n_i - v_i]^2}{v_i} \quad \text{Éq. B.II.6}$$

Avec,

- $n_i$ : effectifs expérimentaux,
- $v_i$ : effectifs de références obtenus par ajustement suivant l'une des trois distributions de référence.

L'hypothèse de conformité est acceptée si les valeurs du  $\chi^2$  calculées sont inférieures à la valeur maximale du  $\chi^2_\alpha$  théorique. Ceci pour un seuil de signification de  $\alpha$  de 0,05 et 0,1.

Les valeurs de  $\chi^2$  0,05 et 0,1 sont tirées respectivement des tableaux BIII.3 et BIII.4.

Tableau BII.4. Valeurs de  $\chi^2$  théoriques pour un seuil de signification de 0,05.

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\chi^2_{0,05}$	3,84	5,99	7,81	9,49	11,10	12,60	14,10	15,50	16,90	18,30

Tableau BII.5. Valeurs de  $\chi^2$  théoriques pour un seuil de signification de 0,1.

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\chi^2_{0,1}$	6,36	9,21	11,31	13,28	15,09	16,81	18,47	20,09	21,67	23,21

$\nu$  : nombre de degré de liberté ;  $\nu = N - 1 - k$

$N$  : taille de l'échantillon

$K$  : nombre de paramètres qui entrent en jeu pour l'ajustement d'une loi à un échantillon donné.

### **Les acides fulviques naturels**

Les expériences d'analyse d'images, réalisées pour les acides fulviques extraits du barrage Keddara, ont été faites pour une concentration d'acide fulvique de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à un  $\text{COT} = 4,5 \text{ mg.L}^{-1}$  et un pH compris entre 7 et 7,5. La concentration du sulfate d'aluminium est de  $1 \text{ mg d'Al/mg de COT}$ , ce qui correspond à une concentration de  $55 \text{ mg.L}^{-1}$  d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$  déterminée préalablement en Jar-test. L'exploitation des images obtenues a permis d'aboutir aux caractéristiques dimensionnelles de 84 floes rassemblés dans le tableau B.1 en annexe BII. Les différents histogrammes obtenus ont été ajustés suivant les lois normale, log normale et gamma (Tableaux B.2 à B.5 en annexe BII). Sur les figures BII.10 à BII.13 sont représentés les différents histogrammes obtenus ainsi que les lois de distribution qui leur sont appliquées.

### **Les acides hydrophiles naturels**

Les expériences d'analyse d'images sur l'acide hydrophile du barrage Keddara ont été effectuées pour une concentration d'acide hydrophile de  $9 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à un  $\text{COT} = 4,5 \text{ mg.L}^{-1}$  et un pH compris entre 7 et 7,5. La concentration du sulfate d'aluminium est de  $1 \text{ mg d'Al/mg de COT}$ , ce qui correspond à une concentration de  $55 \text{ mg.L}^{-1}$  d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$  déterminé préalablement en Jar-test.

L'exploitation des images obtenues a permis d'aboutir aux caractéristiques dimensionnelles de 71 floes rassemblés dans le tableau B.6 en annexe BII. Les différents histogrammes obtenus ont été ajustés suivant les lois normale, log normale et gamma (Tableaux B.7 à B.10 en annexe BII).

Sur les Figures BII.14 à BII.17 représentent les différents histogrammes obtenus ainsi que les lois de distribution qui leur sont appliquées.

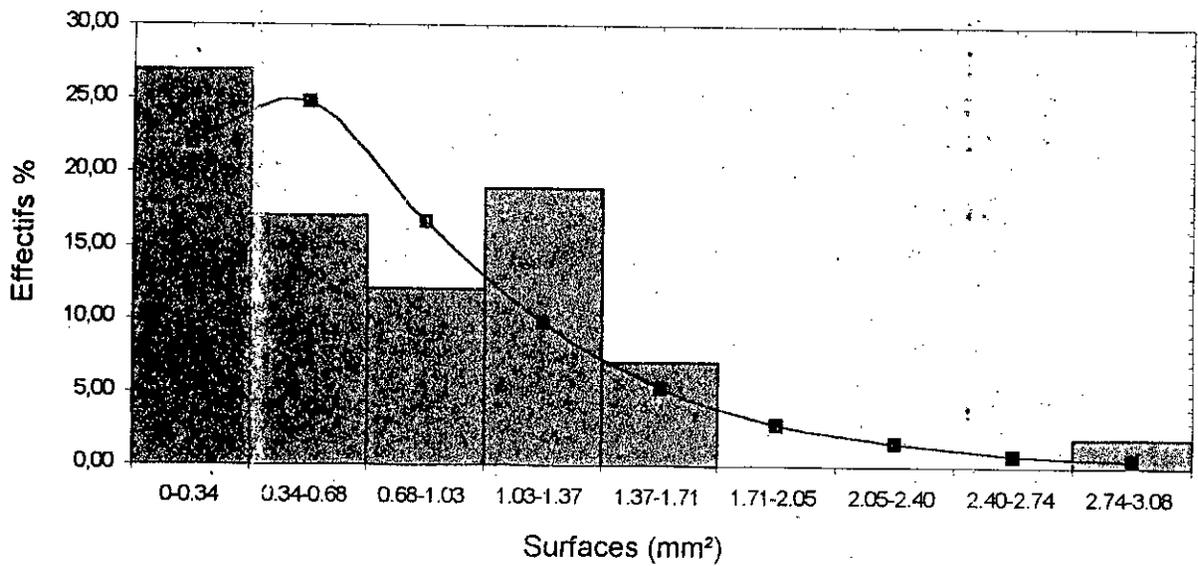


Figure BII.10. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes de l'extrait des acides fulviques du barrage de Keddara

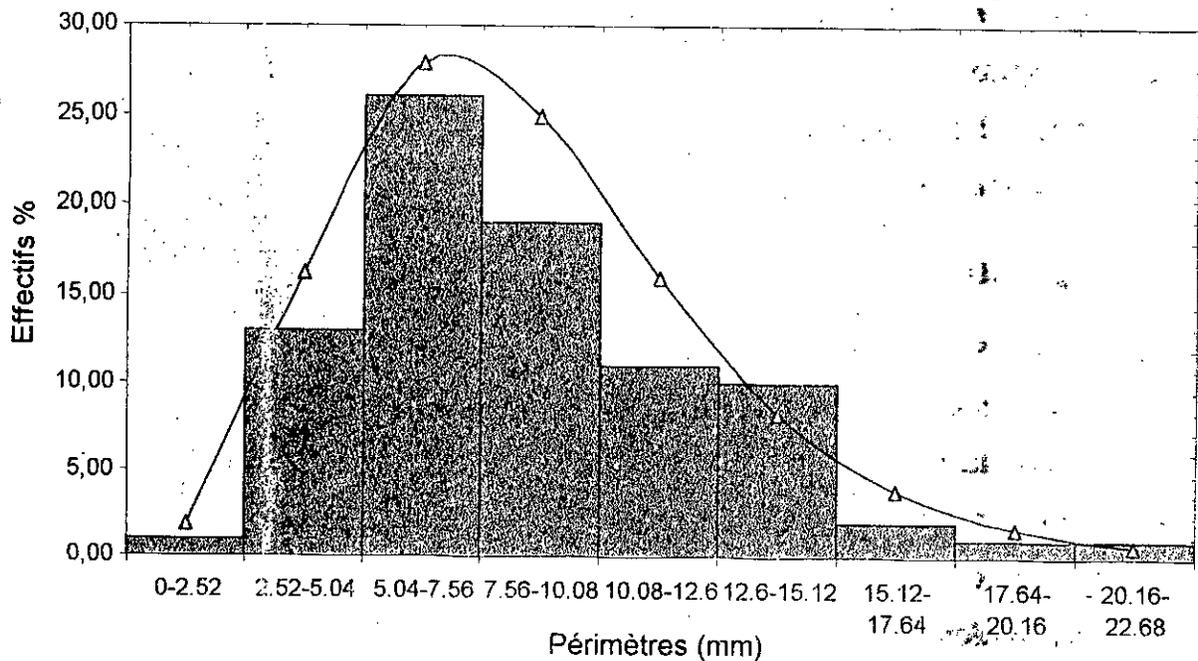


Figure BII.11. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des périmètres des floes de l'extrait des acides fulviques du barrage de Keddara

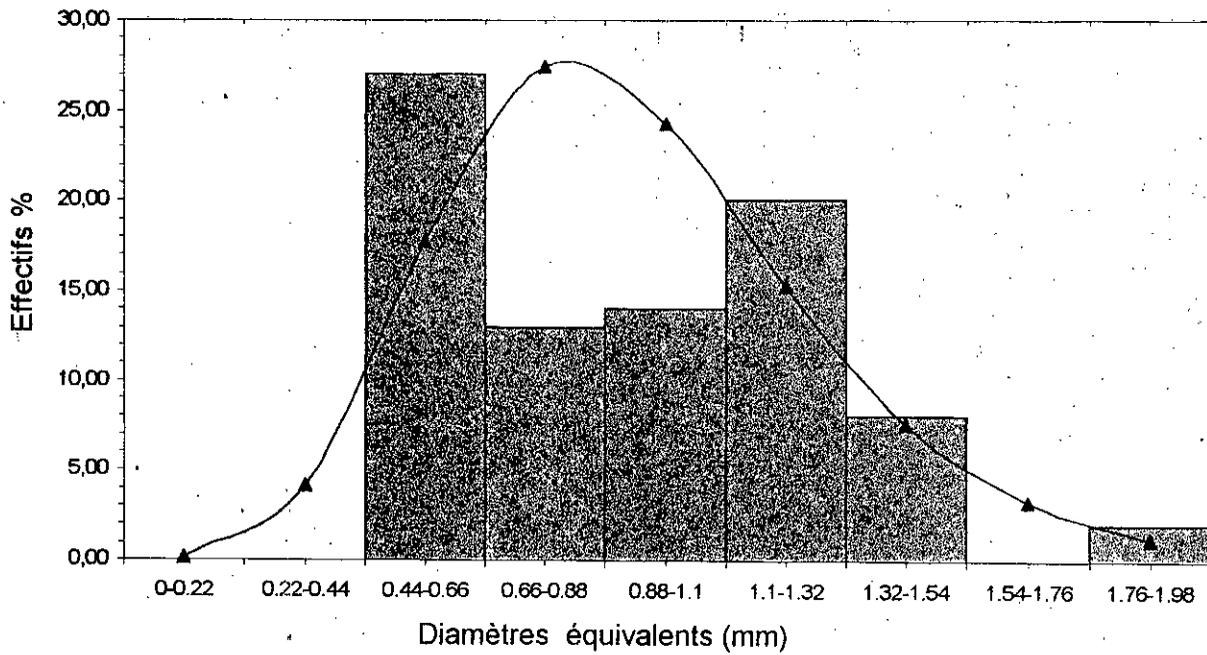


Figure BII.12. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des diamètres équivalents des floes de l'extrait des acides fulviques du barrage de Keddara.

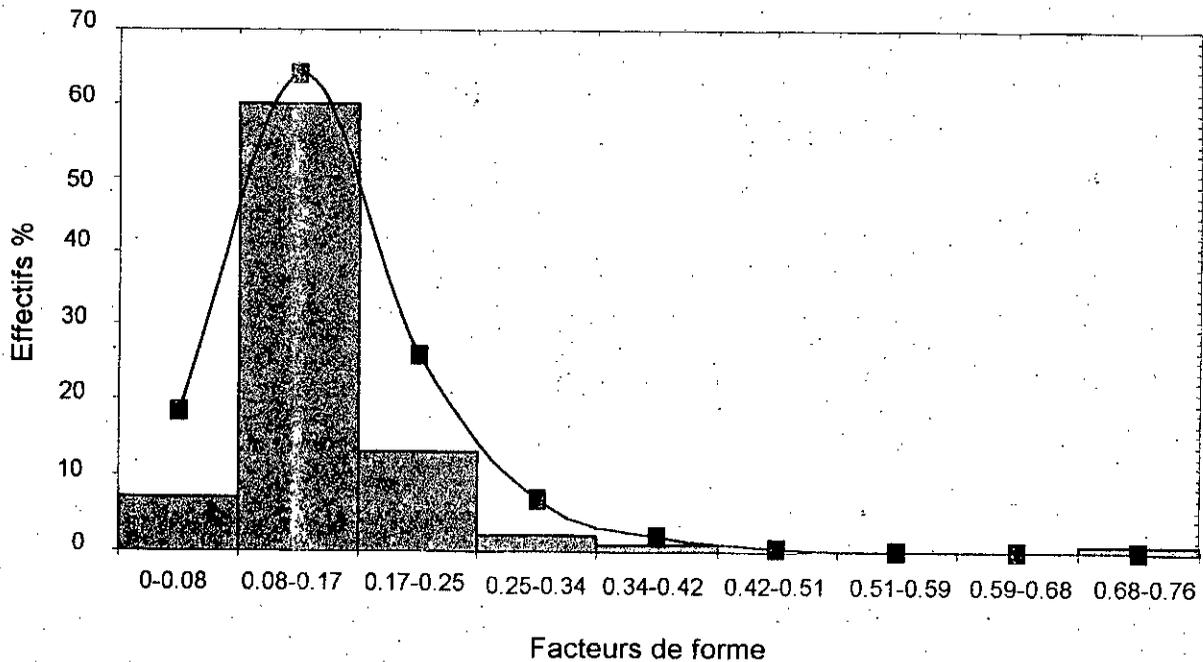


Figure BII.13. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des facteurs de forme des floes de l'extrait des acides fulviques du barrage de Keddara.

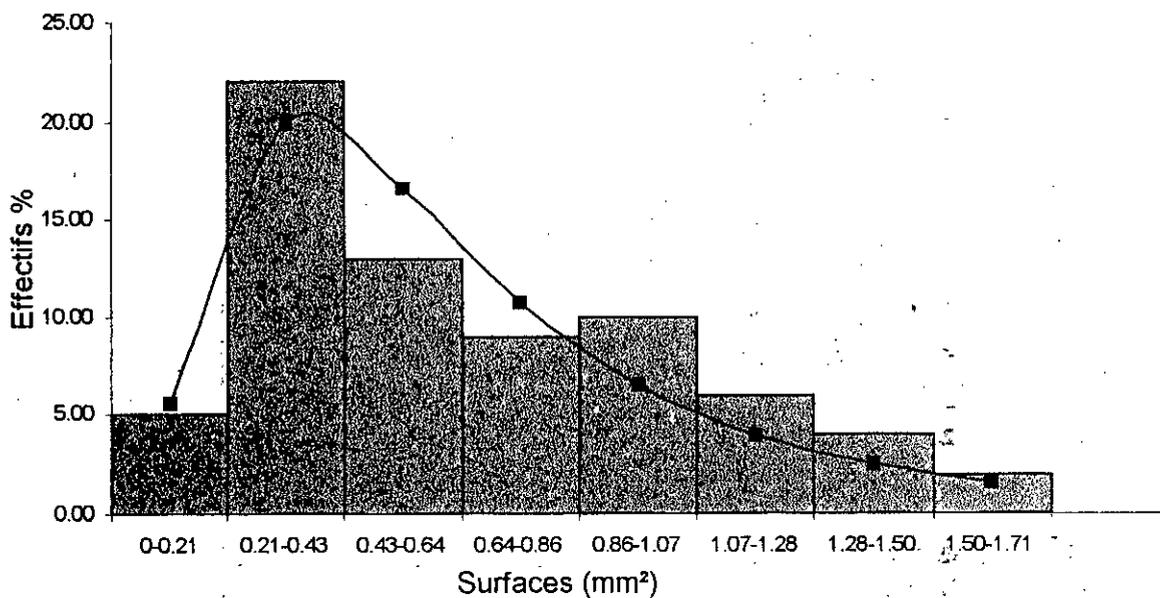


Figure BII.14. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des surfaces des floes de l'acide hydrophile naturel, pH = 7 (Keddara).

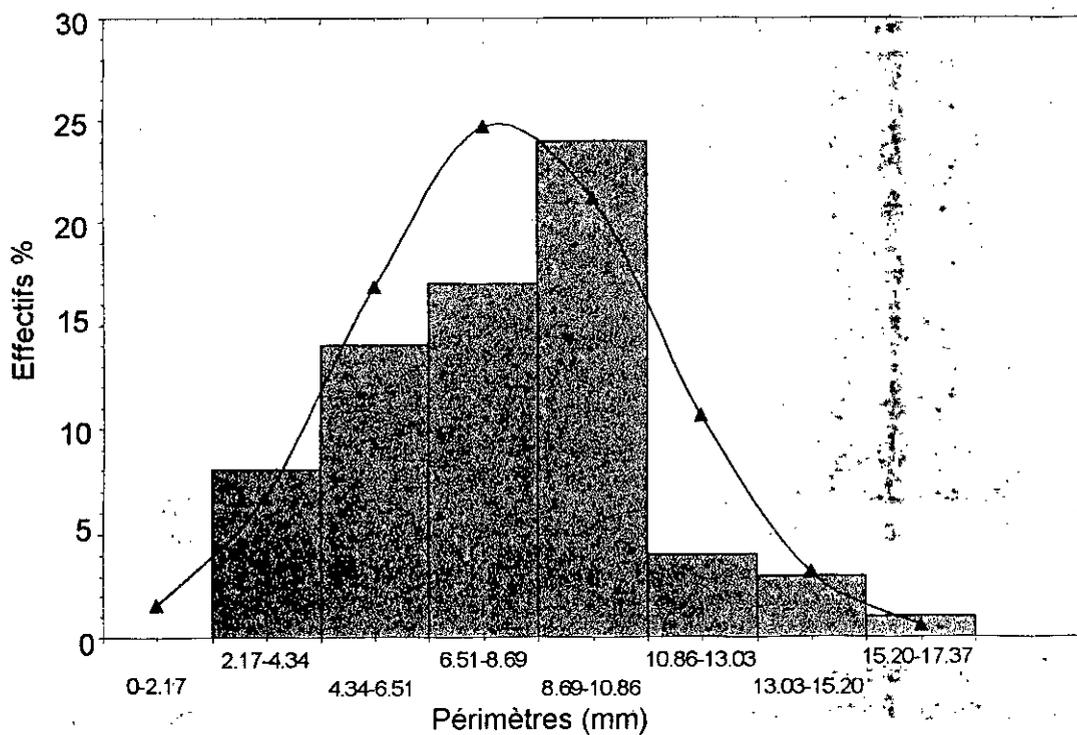


Figure BII.15. Distribution statistique et ajustement suivant la loi normale des périmètres des floes de l'acide hydrophile naturel, pH = 7 (Keddara).

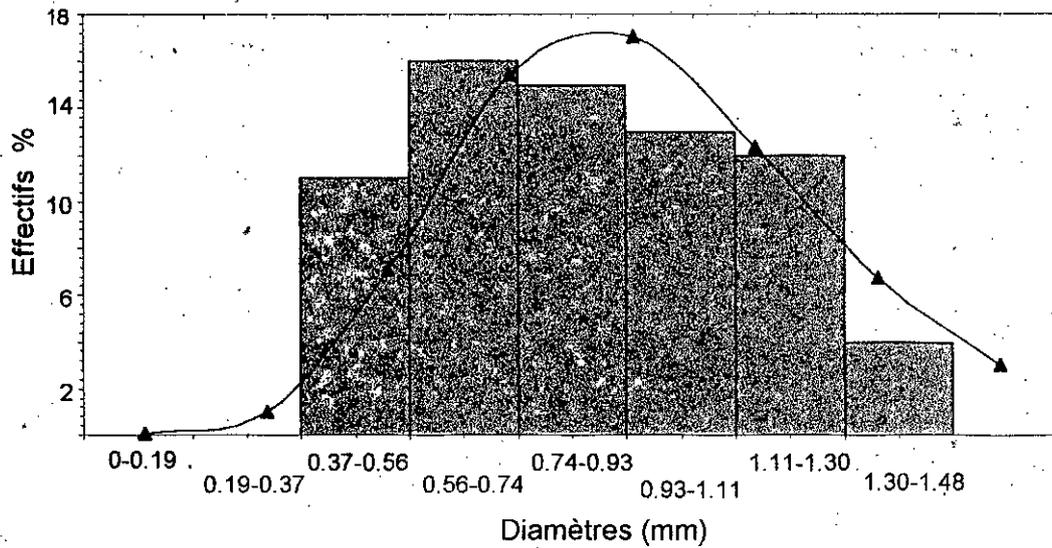


Figure BII.16. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des diamètres équivalents des floes de l'acide hydrophile naturel, pH = 7 (Keddara).

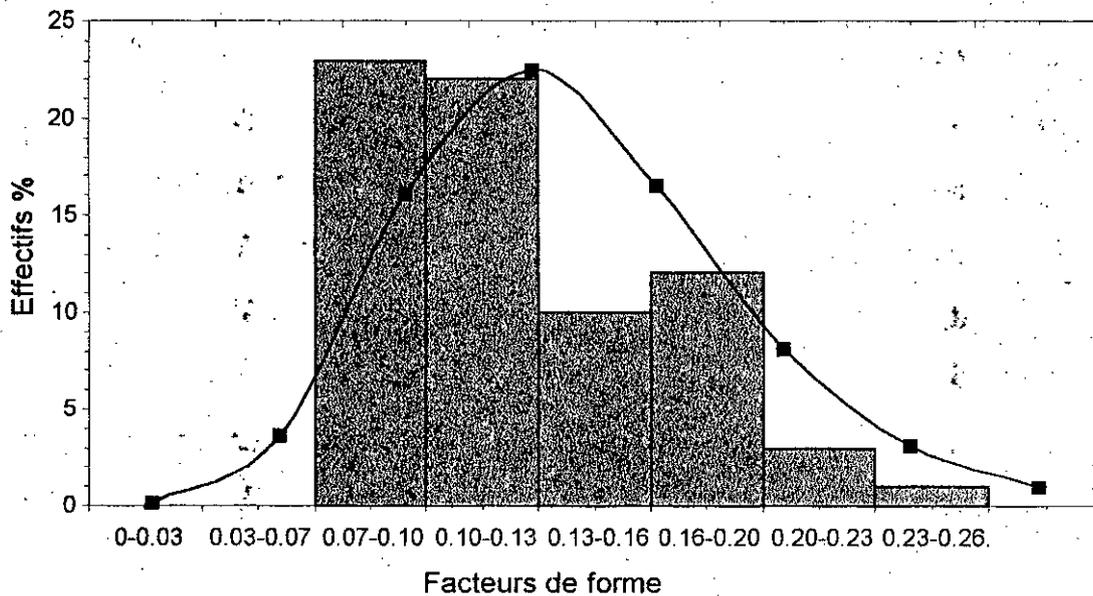


Figure BII.17. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des facteurs de forme des floes de l'acide hydrophile naturel, pH = 7 (Keddara).

### **Les acides fulviques commerciaux (pH=5)**

Les expériences d'analyse d'images pour l'acide fulvique commercial (pH=5) ont été effectuées pour une concentration de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à un COT =  $4,65 \text{ mg.L}^{-1}$  et un pH égal à 5. La concentration du sulfate d'aluminium est de  $0,346 \text{ mg d'Al/mg de COT}$  correspondant à une concentration de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$  déterminé préalablement en Jar-test.

L'exploitation des images obtenues a permis d'aboutir aux caractéristiques dimensionnelles de 170 floes représentés dans le tableau B.11 en annexe BII.

Les différents histogrammes obtenus ont été ajustés, comme précédemment, suivant les lois normale, log normale et gamma (Tableaux B.12 à B.15 en annexe BII).

Sur les Figures BII.18 à BII.21 apparaissent les différents histogrammes obtenus ainsi que les lois de distribution qui pourraient les représenter.

### **Les acides fulviques commerciaux (pH=7)**

Les expériences d'analyse d'images sont effectuées sur l'acide fulvique commercial de concentration égale à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à un COT =  $4,65 \text{ mg.L}^{-1}$  et un pH égal à 7. La concentration du sulfate d'aluminium est de  $1,05 \text{ mg d'Al/mg de COT}$  correspondant à  $60 \text{ mg.L}^{-1}$  d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$  (préalablement déterminée en Jar-test).

L'exploitation des images obtenues a permis d'aboutir aux caractéristiques dimensionnelles de 70 floes regroupés dans les tableaux B.16 en annexe BII.

Les différents histogrammes obtenus ont été ajustés, comme précédemment, suivant les lois normale, log normale et gamma (Tableaux B.17 à B.20 en annexe BII).

Sur les Figures BII.22 à BII.25 sont représentés les différents histogrammes obtenus ainsi que les lois de distribution correspondantes.

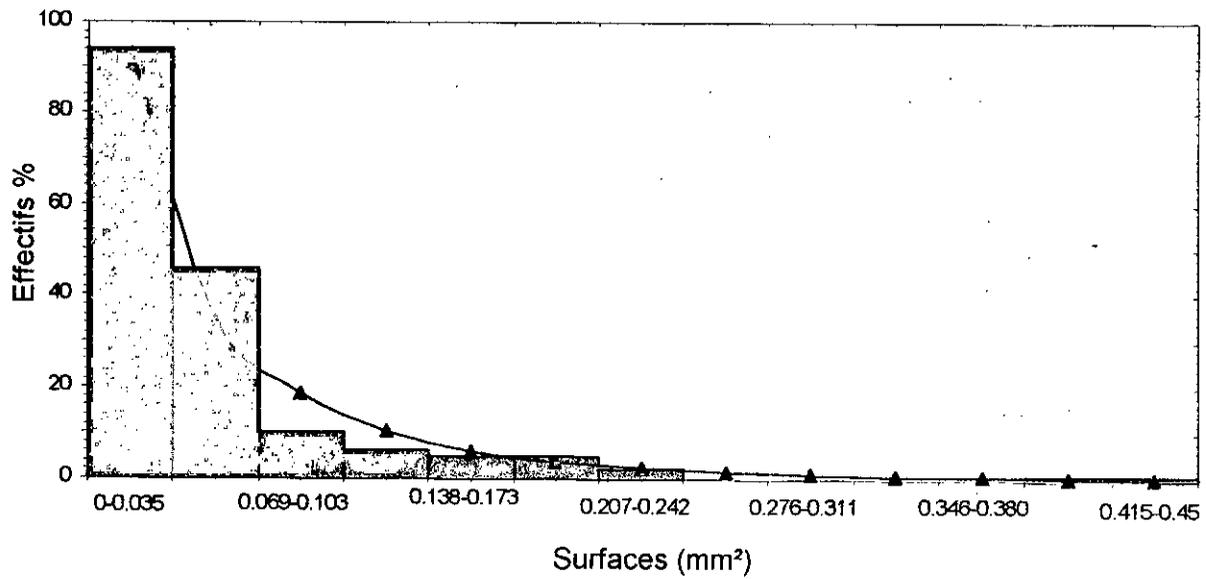


Figure BII.18. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes de l'acide fulvique commercial, pH = 5.

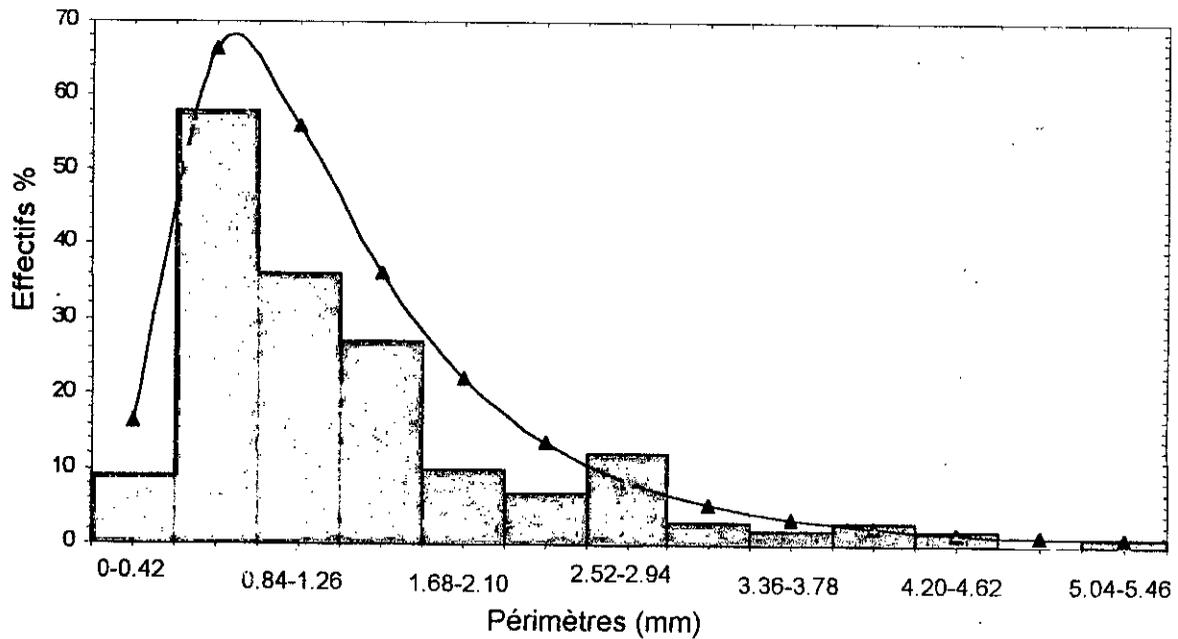


Figure BII.19. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des périmètres des floes de l'acide fulvique commercial, pH=5.

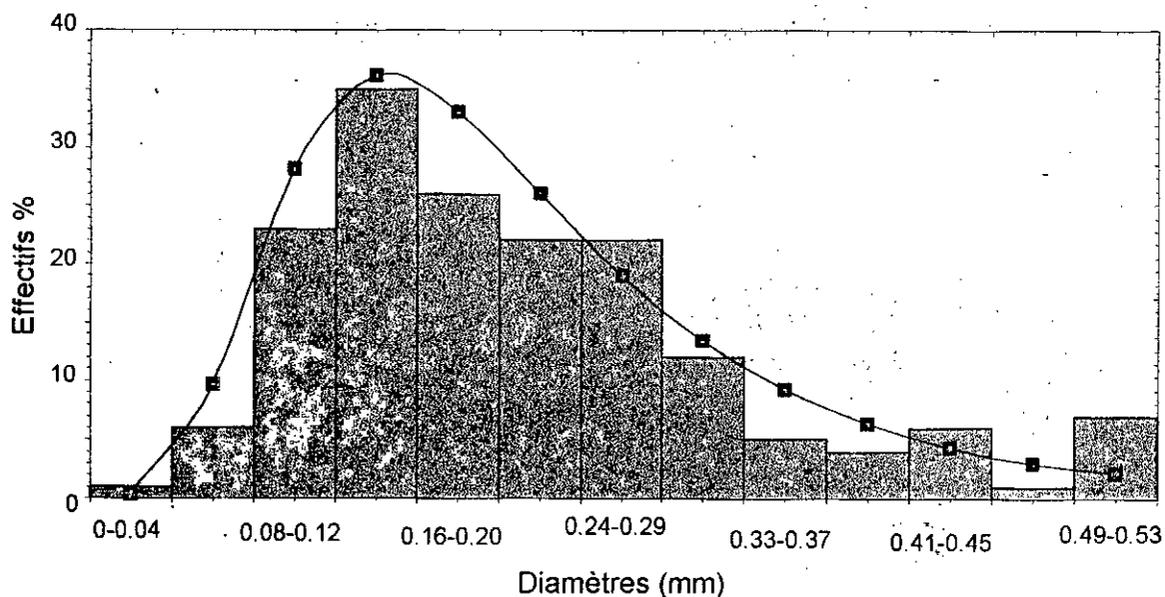


Figure BII.20. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des diamètres équivalents des floccs de l'acide fulvique commercial, pH=5.

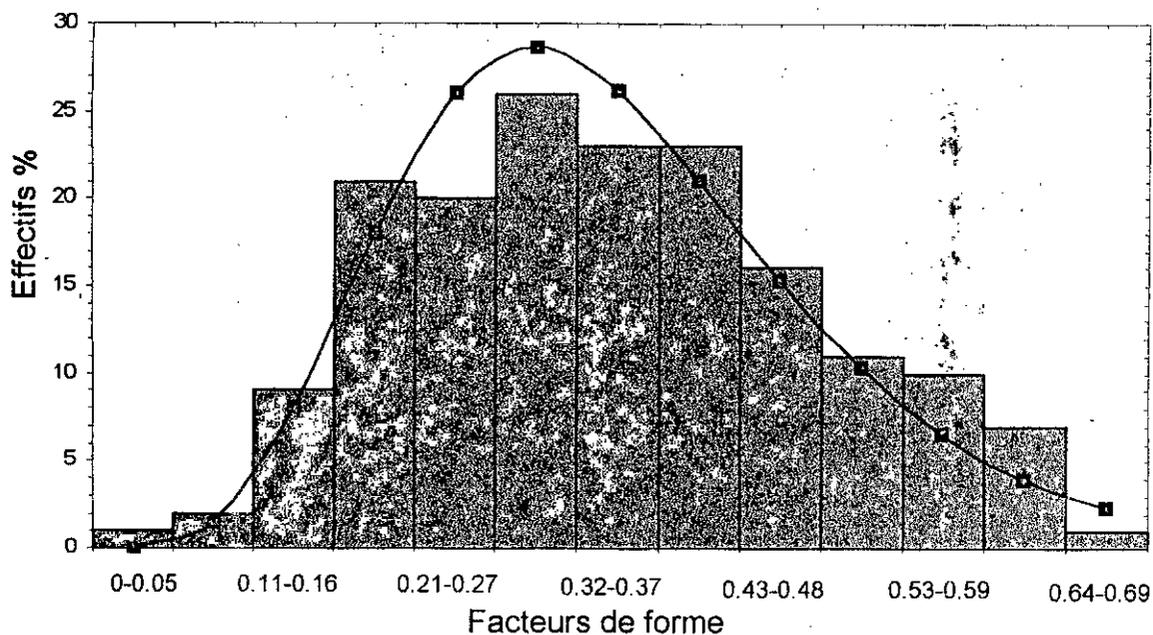


Figure BII.21. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des facteurs de forme des floccs de l'acide fulvique commercial, pH=5.

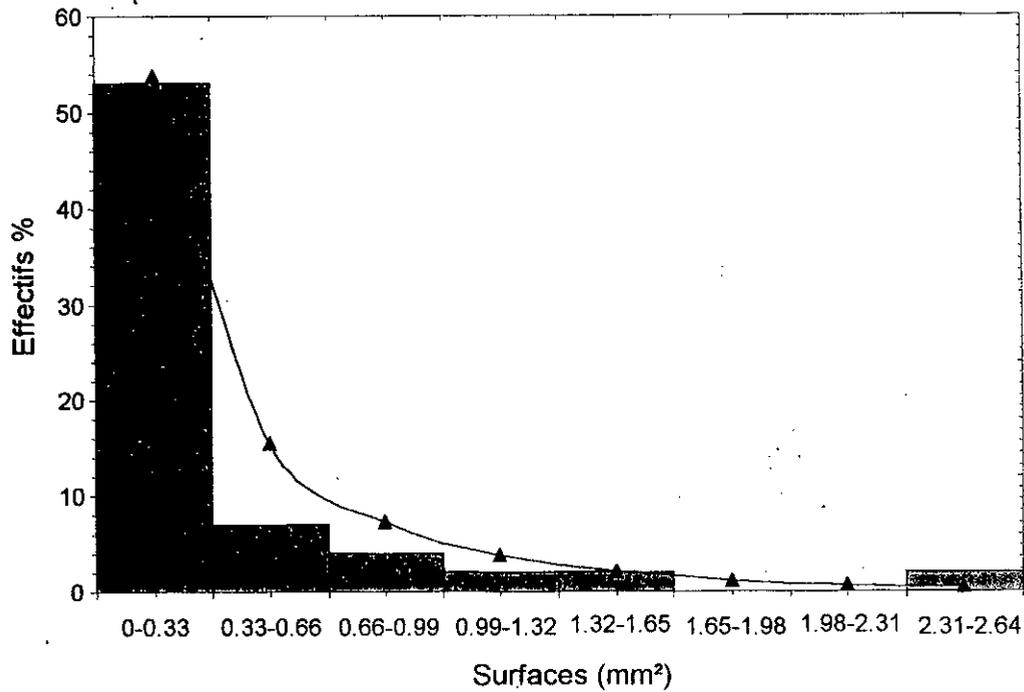


Figure BII.22. Distribution statistique et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes de l'acide fulvique commercial, pH=7.

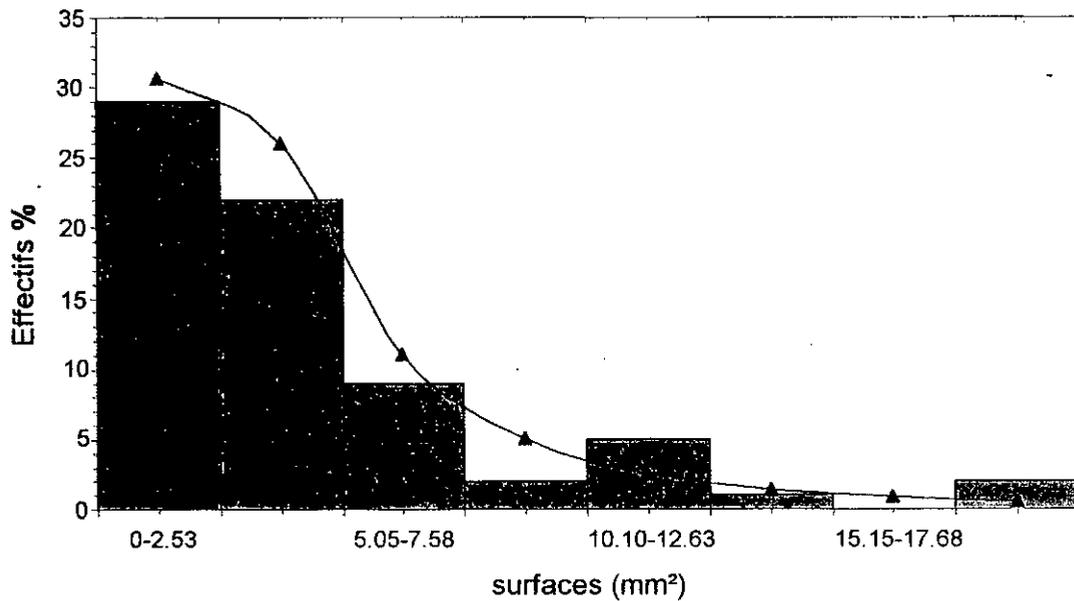


Figure BII.23. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des périmètres des floes de l'acide fulvique commercial, pH=7.

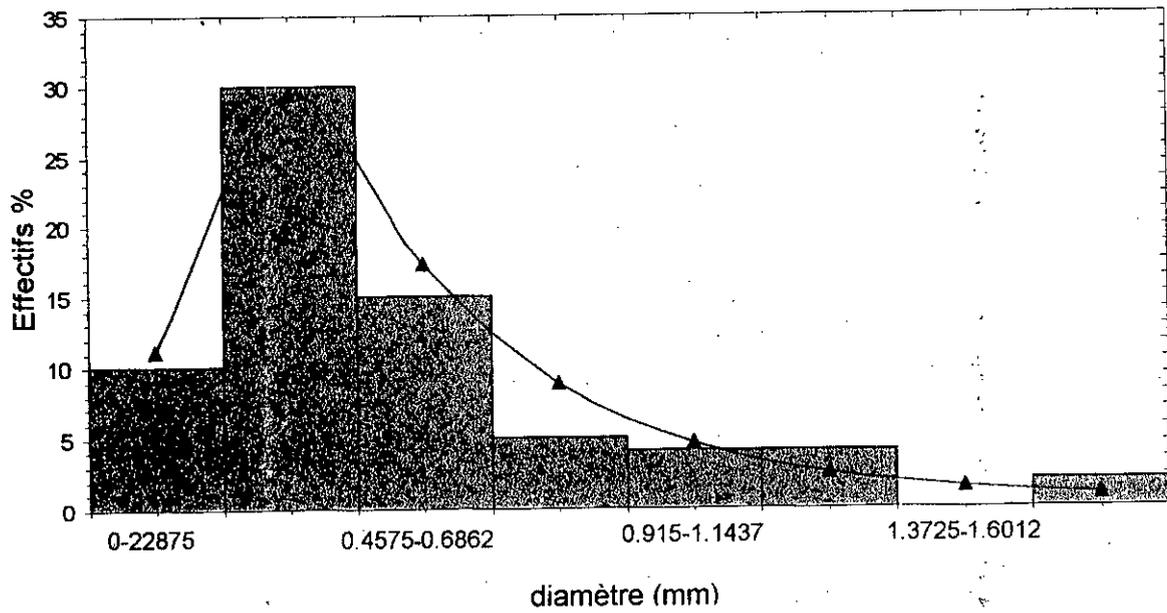


Figure BII.24. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des diamètres équivalents des floes de l'acide fulvique commercial, pH=7.

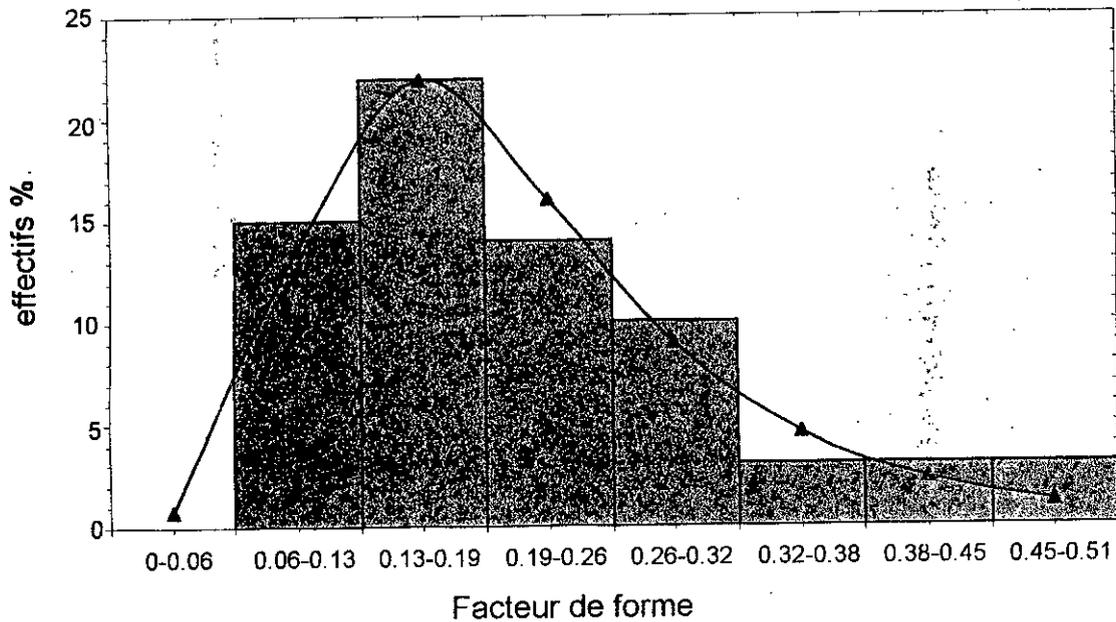


Figure BII.25. Distribution statistique et ajustement suivant la loi log normale des facteurs de forme des floes de l'acide fulvique synthétique, pH=7.

### BII.2.3. Résultats

#### Analyse statistique des résultats

Le traitement statistique des résultats obtenus pour les extraits naturels et les acides fulviques commerciaux montre que les meilleurs ajustements des histogrammes expérimentaux, obtenus selon le test  $\chi^2$ , correspondent aux lois gamma et log normale pour l'ensemble des cas (Tableau BII.6).

BABA *et al.*, [187] ont montré en calculant de manière statistique à partir de 2.000 à 10.000 flocs que la distribution du diamètre des flocs peut être représentée par une distribution log normale. GORCZYGA *et al.*, [143] ont montré que la distribution de tous les paramètres dimensionnels des flocs (surface, périmètre, diamètre et facteur de forme) sont bien représentés par la distribution log normale. LARTIGE (179) montre que les distributions log normale et gamma permettent de représenter correctement la forme des courbes granulométries des flocs à partir d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium.

Tableau BII.6. Récapitulatif des ajustements des histogrammes suivant les lois de références.

Extraits utilisés	Paramètres dimensionnels	Test $\chi^2$			Loi retenue
		Loi			
		normale	log normale	gamma	
Acide fulvique naturel (pH=7-7,5)	Surfaces	23,50	44,23	14,04	gamma
	Périmètres	6,85	6,37	3,46	
	Diamètres	31,98	16,55	14,74	
	Facteurs de forme	83,59	10,02	29,42	log normale
Acide hydrophile naturel (pH=7-7,5)	Surfaces	17,13	5,27	5,83	normale
	Périmètres	4,35	14,41	9,51	
	Diamètres	8,07	6,69	6,24	gamma
	Facteurs de forme	18,50	5,34	4,38	
Acide fulvique commercial pH=5	Surfaces	140,10	11,05	9,49	gamma
	Périmètres	76,36	12,40	26,69	log normale
	Diamètres	37,73	8,82	12,39	
	Facteurs de forme	9,22	7,86	6,65	gamma
Acide fulvique commercial pH=7	Surfaces	85,08	14,87	4,80	gamma
	Périmètres	16,48	0,53	0,85	log normale
	Diamètres	20,61	2,40	8,16	
	Facteurs de forme	4,41	0,57	0,66	

### **Analyse des résultats des paramètres dimensionnels et morphologiques**

L'ensemble des résultats obtenus pour les extraits naturels de Keddara et les acides fulviques commerciaux sont représentés dans le tableau BII.7.

Tableau BII.7. Récapitulatif des paramètres dimensionnels et morphologiques des quatre essais.

Extraits utilisés	Surface (mm <sup>2</sup> )	Périmètre (mm)	Diamètre (mm)	Facteur de forme
Acide fulvique naturel	m = 0,75 σ = 0,57	m = 8,55 σ = 3,85	m = 0,93 σ = 0,34	m = 0,14 σ = 0,083
Acide hydrophile naturel	m = 0,66 σ = 0,389	m = 8,06 σ = 2,89	m = 0,86 σ = 0,27	m = 0,12 σ = 0,04
Acide fulvique Commercial pH=5	m = 0,05 σ = 0,06	m = 1,33 σ = 0,946	m = 0,22 σ = 0,108	m = 0,34 σ = 0,05
Acide fulvique Commercial pH=7	m = 0,37 σ = 0,47	m = 4,32 σ = 4,00	m = 0,52 σ = 0,383	m = 0,21 σ = 0,101

(m et σ sont respectivement la moyenne et l'écart-type de l'échantillon)

Les floes obtenus pour les extraits naturels d'AF et AHy, pour un même pH=7 et une même concentration d'Al de 1 mg d'Al/mg de COT, présentent des caractéristiques dimensionnelles très proches. Le diamètre des floes d'AF est légèrement plus grand que celui des AHy. Ils sont respectivement de 930 μm et 860 μm.

Les valeurs des facteurs de forme présentent une légère différence (0,14 pour l'AF et 0,12 pour l'AHy).

Les floes obtenus pour les acides fulviques commerciaux à pH=5 (concentration de 20 mg.L<sup>-1</sup>) et à pH=7 (concentration de 60 mg.L<sup>-1</sup> d'Al) présentent des caractéristiques dimensionnelles différentes. Le diamètre des

floccs d'AF à pH=7 est plus grand que celui des AF à pH=5. Ils sont respectivement de 520  $\mu\text{m}$  et 220  $\mu\text{m}$ .

Les facteurs de forme sont supérieurs à ceux obtenus pour les extraits naturels en demeurant tout de même faible. On remarque que le facteur de forme pour AF à pH=5 est le plus important (0,34) mais demeure loin de la sphéricité.

Les valeurs obtenues pour le facteur de forme sont inférieures à 0,34. Cette valeur est plus faible que celle utilisée par TAMBO *et al.*, [148] (F.F=0,8) pour représenter la non sphéricité des floccs, d'une part, et celle déterminée par KELLIL [167] (F.F = 0,6) lors d'essais de Kaolinite par le sulfate d'aluminium, d'autre part.

Nos valeurs sont comparables, d'une part, à celles obtenues par FRANSCSCI [164] (F.F=0,24) lors d'essais sur une suspension argileuse de bentonite et à celles de GORCYCA *et al.*, [143] (F.F = 0,26 à 0,36) qui ont travaillé sur des suspensions minérales (illite, montmorillonite, calcite et vase) coagulées par le sulfate d'aluminium, d'autre part. Ces auteurs utilisent la même définition pour le facteur (Éq. BII.5) sauf pour TAMBO *et al.*, [148] qui considèrent, quant à eux, que le facteur de forme est égal à 0,8 sans pour autant justifier cette valeur.

Ces valeurs du facteur de forme indiquent que les floccs ont une forme plus allongée et s'éloignent de la sphéricité dont la valeur est égale à 1. Cet écart à la sphéricité a été confirmé récemment par CHAKRABORTI [151] lors d'essais sur une suspension minérale (Montmorillonite) flocculée au sulfate d'aluminium. Ce dernier auteur note que la valeur du périmètre mesuré est généralement plus grande que celle calculée par la relation  $P = \Pi.d$ , où  $d$  est le diamètre équivalent obtenu à partir de l'aire de la surface projetée. Cette différence est plus accentuée pour les gros floccs ce qui donnerait un plus gros écart à la sphéricité.

La représentation du périmètre mesuré en fonction du périmètre calculé à partir des résultats obtenus lors de l'essai sur l'acide fulvique commercial à pH=5 (facteur de forme le plus élevé F.F = 0,34) montre bien que les valeurs

du périmètre mesuré sont deux fois plus grandes que celle du périmètre calculé par  $P = \Pi.d$  (Figure BII.26).

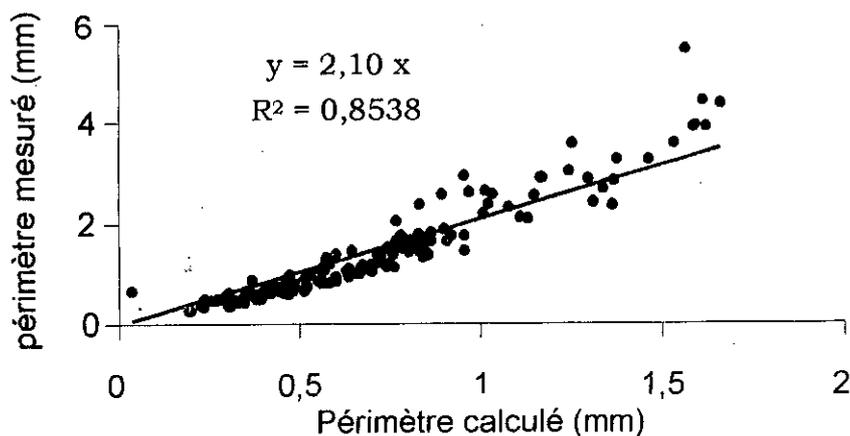


Figure BII.26. Périmètre calculé en fonction du périmètre mesuré obtenu sur les floes d'acide fulvique commercial à pH = 5.

Cette différence est plus importante pour l'essai sur l'acide fulvique commercial à pH=7 où les floes obtenus sont plus gros. La figure BII.27 montre que les valeurs du périmètre mesuré sont trois fois plus grandes que celles du périmètre calculé. On peut conclure que plus le floc est gros plus et s'éloigne de la sphéricité.

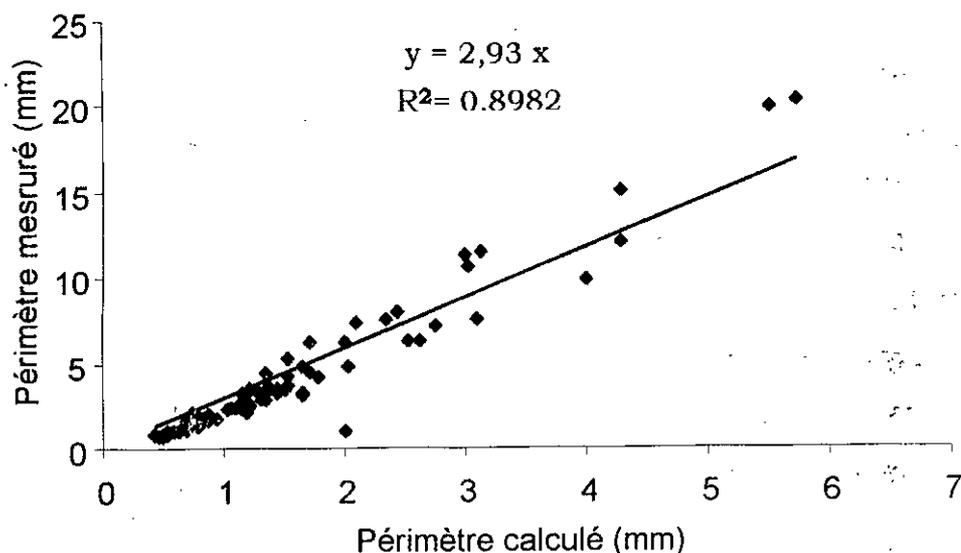


Figure BII.27. Périmètre calculé en fonction du périmètre mesuré obtenu sur les floes d'acide fulvique commercial à pH = 7.

Ces résultats sont accentués par la résolution de la technique de traitement d'images utilisée. Cette technique, utilisant le principe du Box Counting, consiste à couvrir l'objet à analyser de carrés de taille  $L$  ( $L$  correspond à la résolution de notre système).  $N$  est le nombre de carrés exigés pour couvrir l'objet.

La figure BII.28 donne un exemple classique obtenu par Box Counting avec des résolutions différentes ( $L = 32$  à 1 pixels).

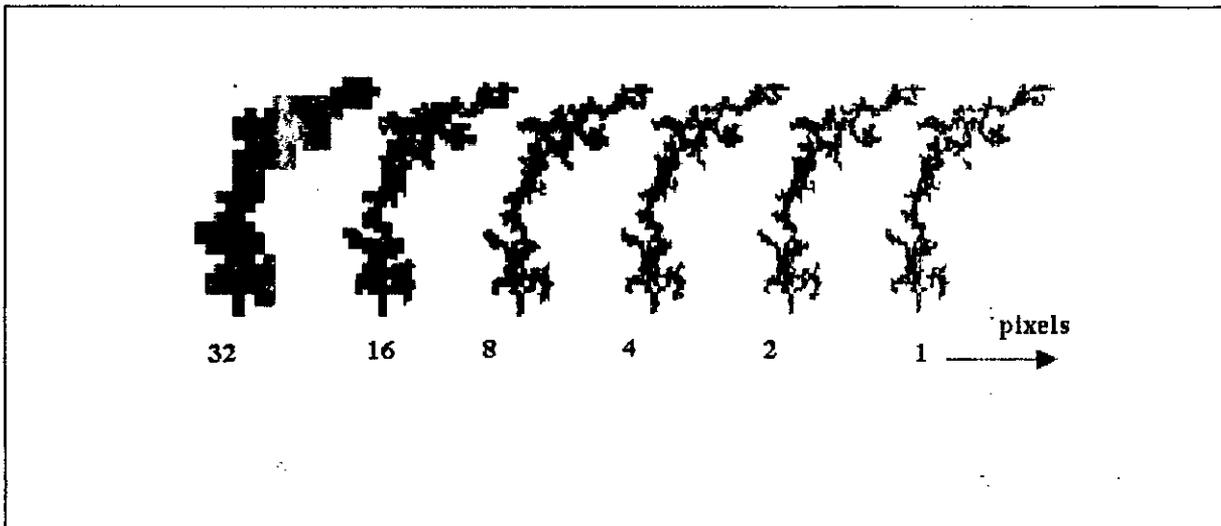


Figure BII.28. Analyse d'images par Box Counting d'un floe obtenu par simulation cluster-cluster (DLCA) avec des résolutions de 32, 16, 8, 4, 2 et 1 pixels, les nombres de carrés nécessaires pour couvrir l'objet sont respectivement de 131, 386, 1198, 3816, 12578 et 42397 [167].

On remarque que plus  $L$  est petit, meilleure est la résolution. Dans notre cas, vu la faible dimension des floes, on était obligé d'utiliser le microscope pour obtenir des agrandissements. Si bien que le  $L$  correspond à 20 pixels (résolution de 100 pixels.mm<sup>-1</sup>) engendrant des floes dont la résolution est proche du deuxième cas de la figure BII.28. Une telle approche implique que le périmètre obtenu par analyse d'images sera surestimé engendrant des facteurs de forme très petits.

Le facteur de forme est d'une importance capitale pour la détermination du coefficient de traînée et par conséquent la détermination de la force de traînée à laquelle est soumis le floe.

Actuellement, c'est l'équation de Stokes modifiée selon la proposition de TAMBO *et al.*, [148] qui est le plus souvent utilisée pour la détermination de la masse volumique des floccs.

En effet, TAMBO *et al.*, [148], à partir de l'équation générale de Stokes permettant la détermination de la vitesse de sédimentation d'une particule, considère un facteur de forme égale à 0,8 sans le justifier.

$$V = \left[ \frac{4}{3} \frac{g}{C_D} \left( \frac{\rho_s - \rho_w}{\rho_w} \right) d_f \right]^{1/2} \quad \text{Éq. BII.7}$$

avec,

$V$ , la vitesse de sédimentation ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$g$ , l'accélération du champ de pesanteur [ $\text{m. s}^{-2}$ ],

$C_D$ , le coefficient de frottement,

$\rho_s$ , la masse volumique de la particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$\rho_w$ , la masse volumique de l'eau ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$d_f$ , le diamètre de la particule (m),

$C_D$  est un paramètre fonction du nombre de Reynolds et la sphéricité  $\Psi$  de la particule (floc) (Figure BII.29). L'expression générale de  $C_D$  en régime laminaire est  $C_D = K/\text{Re}$

où :

$\text{Re}$ , représente le nombre de Reynolds, i.e :

$$\text{Re} = \rho_w \frac{V \times d_f}{\mu} \quad \text{Éq. BII.8}$$

$K$ , une constante qui dépend de la sphéricité  $\Psi$  et du régime d'écoulement autour du floc .

TAMBO *et al.*, [148] ont considéré une sphéricité du floc égale à 0,8 et un régime de type laminaire où  $Re = 1$ . Le coefficient de frottement du floc est donc égal approximativement à  $C_D = 45/Re$  (Figure BII.29).

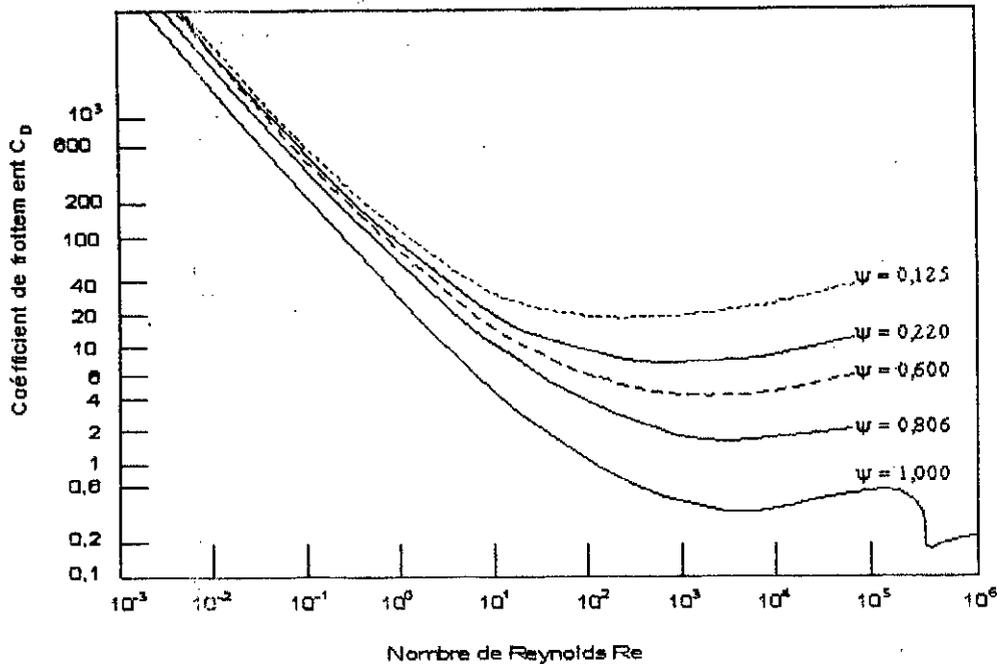


Figure BII.29. Relation entre le nombre de Reynolds et le coefficient de frottement [148].

Ainsi, l'équation de la vitesse limite de sédimentation devient :

$$V = \left[ \frac{4g}{3} \frac{Re}{45} \left( \frac{\rho_f - \rho_w}{\rho_w} \right) d_f \right]^{1/2} \quad \text{Éq. BII.9}$$

$$V = \frac{g}{34\mu} (\rho_f - \rho_w) \times d_f^2 \quad \text{Éq. BII.10}$$

avec,

$\rho_f$ , la masse volumique du floc ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$\rho_w$ , la masse volumique de l'eau ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$d_f$ , le diamètre du floc (m),

$\rho_e = \rho_f - \rho_w$ , la masse volumique effective,

$\mu$ , la viscosité dynamique de l'eau ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

La masse volumique effective est alors égale à :

$$\rho_e = 34 \times \mu \times V / g \times d_f^2 \quad \text{Éq. BII.11}$$

### Détermination de la vitesse de sédimentation des floes

La vitesse de sédimentation est calculée à partir de la distance parcourue par un floe durant un laps de temps bien défini.

Le traitement d'images des floes obtenus par coagulation-floculation, à l'aide du logiciel Visilog, permet de prendre une rafale de cinq images espacées d'un intervalle de temps  $\Delta t$  fixe. Dans notre cas  $\Delta t = 300$  ms.

La vitesse de sédimentation est calculée à partir de la position du floe obtenu lors de l'image 1 et la position du floe après 1200 ms sur l'image 5 ; la distance parcourue par le floe est calculée à partir de ses coordonnées  $x$  et  $y$  obtenus sur chaque image.

Nous avons représenté la variation des vitesses calculées (Tableaux 21 à 24 en annexe BII) en fonction des différents diamètres (moyenne de deux diamètres, celui de la première et la cinquième image pour une même rafale) avec une échelle logarithmique pour les deux paramètres (vitesse et diamètre). Comme la vitesse de chute des agrégats est très souvent exprimée avec une loi empirique de la forme :

$$V = k_s \times d^{n_s} \quad \text{Éq. BII.12}$$

alors, nous avons aussi fait figurer une droite de corrélation représentant cette forme puissance (Figure BII.30, BII.31, BII.32, BII.33).

Les valeurs moyennes des vitesses pour les quatre extraits sont représentées dans le tableau BII.8.

Tableau BII.8. Vitesses moyennes de sédimentation des 4 échantillons.

	Acide			
	fulvique naturel	hydrophile naturel	fulvique commercial pH =5	fulvique commercial pH =7
Vitesse moyenne (mm/s)	0,706	0,705	0,450	2,278

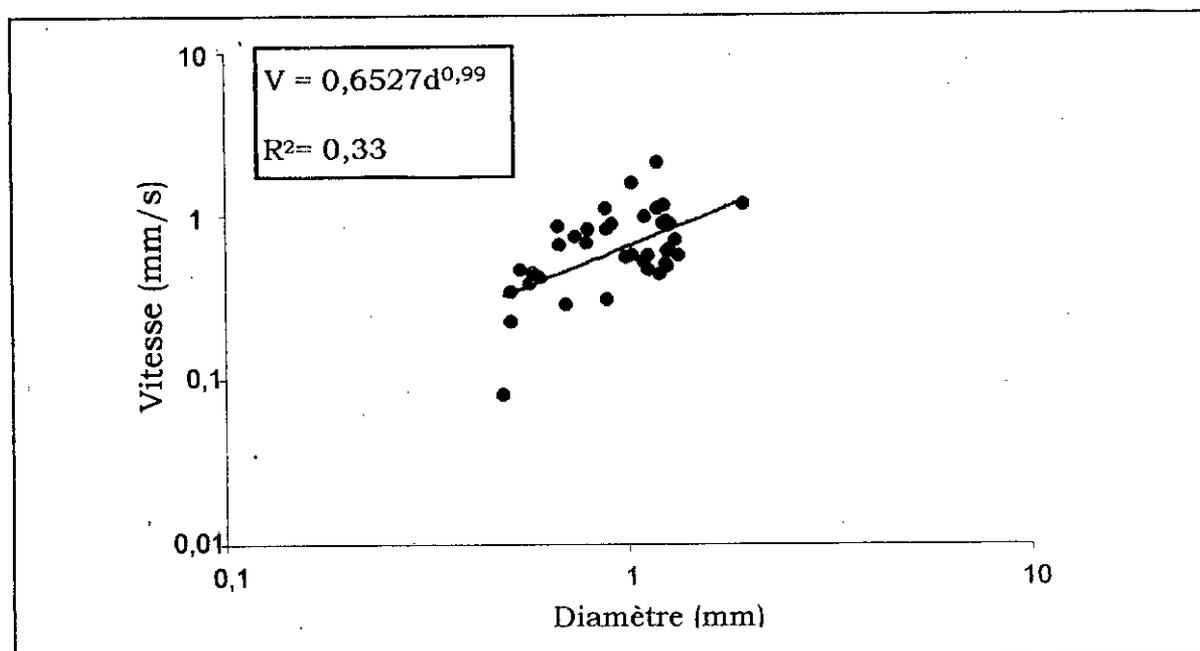


Figure BII.30. Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre équivalent des floes de l'acide fulvique naturel.

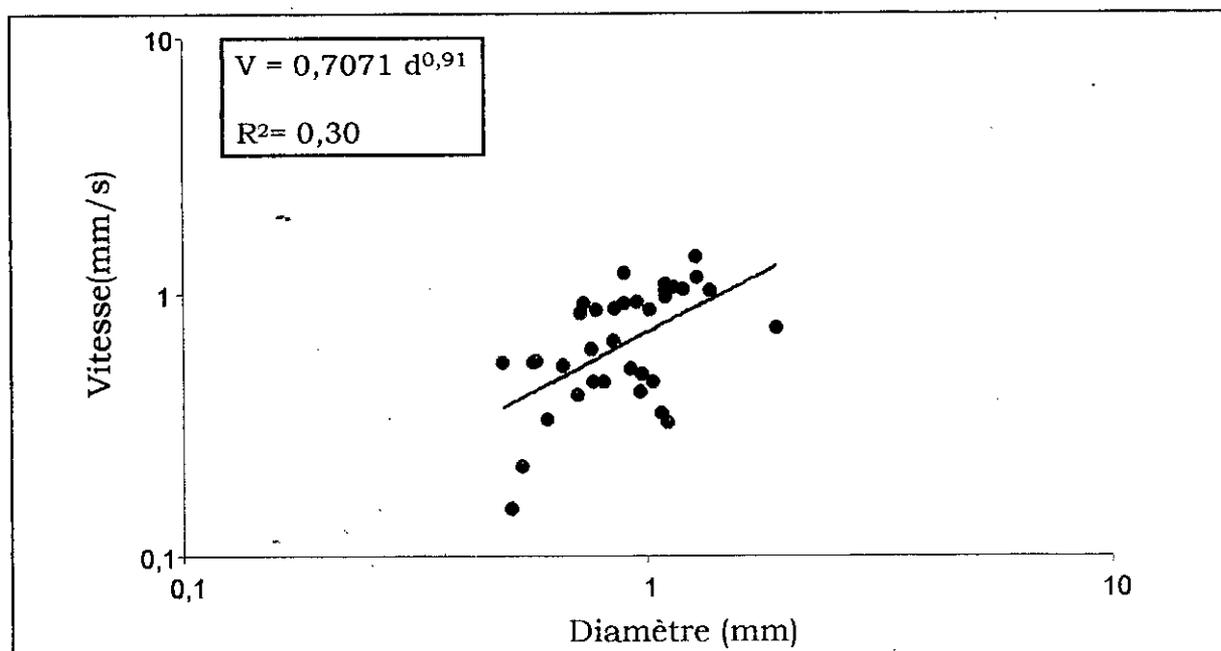


Figure BII.31. Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre équivalent des floes de l'acide hydrophile naturel.

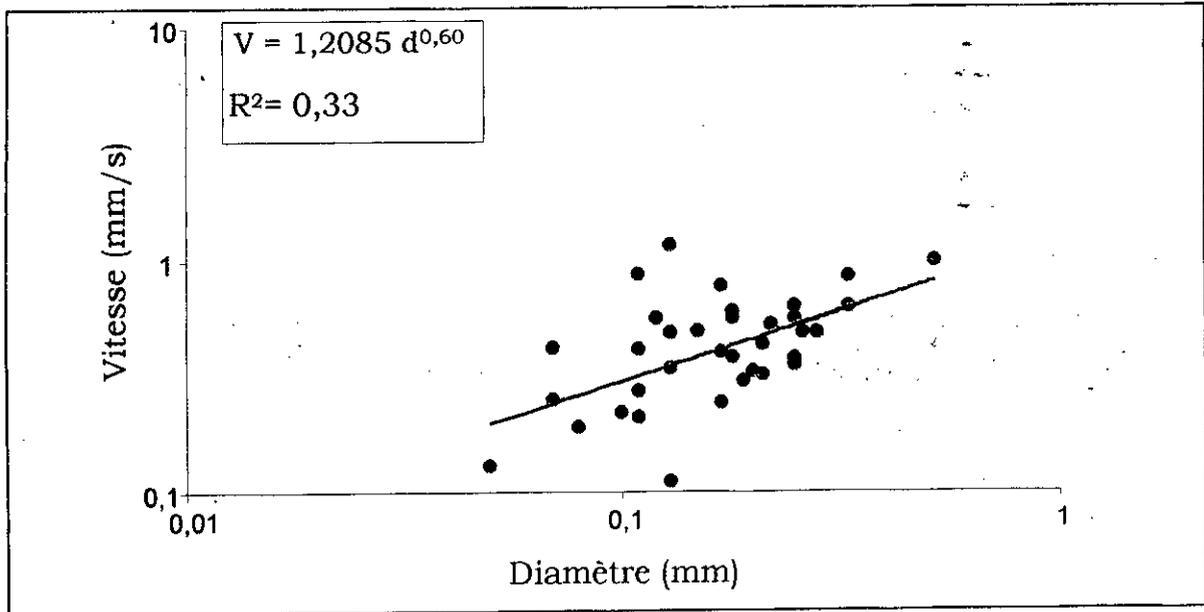


Figure BII.32. Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre équivalent des floccs de l'acide fulvique commercial pH = 5.

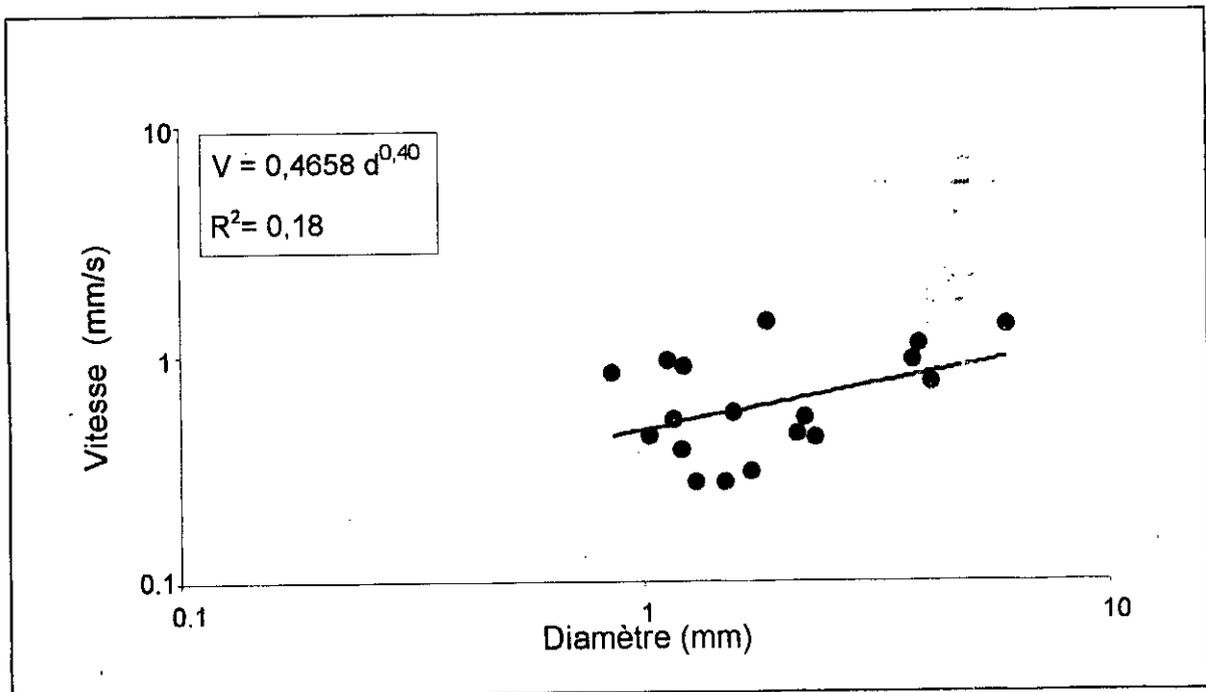


Figure BII.33. Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre équivalent des floccs de l'acide fulvique commercial, pH=7.

Les équations des courbes de tendance ainsi que leur coefficient de corrélation sont résumés dans le tableau BII.9.

Tableau BII.9. Équations et coefficients de corrélation pour les quatre échantillons étudiés.

	Acide			
	fulvique naturel	hydrophile	fulvique commercial, pH5	fulvique commercial, pH7
Éq.	$V = 0,6527 \times d^{0,99}$	$V = 0,7071 \times d^{0,91}$	$V = 1,2085 \times d^{0,60}$	$V = 0,4658 \times d^{0,40}$
coef. R <sup>2</sup>	0,33	0,30	0,33	0,18

La représentation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre a permis d'avoir des relations qui montrent que la vitesse est fonction du diamètre avec un exposant proche de 1 pour les extraits naturels de Keddara et une valeur proche de 0,5 pour les acides fulviques commerciaux.

De nombreux travaux (Tableau BII.10) montrent, d'une part, que la vitesse de sédimentation des floes n'augmente pas suivant le carré du diamètre comme le prédit la loi de Stokes et que les agrégats chutent plus lentement que ce qui est prédit par cette même loi, d'autre part [188]. Ceci est dû probablement à la porosité des agrégats et à la possibilité d'écoulement à travers le floc.

La porosité des agrégats est à l'origine d'une diminution du coefficient de frottement ( $C_D$ ) comparé à sphère imperméable de même diamètre et de même densité [188]. Cet effet devient très significatif pour des porosités élevées (dimension fractale > 2). Dans ce cas, les floes sédimentent plus vite qu'un objet solide ayant la même taille et la même densité.

La vitesse de chute des agrégats est très souvent exprimée avec une loi empirique de la forme :

$$V = k_s \times d^{n_s} \quad \text{Éq. BII.12}$$

Un ensemble de paramètres,  $k_s$  et  $n_s$ , sont présentés dans le tableau BII.10. Certains chercheurs ont déterminé la dimension fractale à partir de

cette relation avec  $n_s = D_f - 1$  (188). Si cette approximation est grossière, plusieurs chercheurs l'ont quand même utilisé pour des raisons pratiques. Toutefois, des recherches plus approfondies et plus précises sur cette relation sont nécessaires.

Dans le tableau BII.10, les valeurs de l'exposant  $n_s$  (Éq. BII.12) sont très étalées et varient de 0,23 à 1,73.

Il est très difficile de faire des comparaisons directes de  $n_s$  trouvé par différents chercheurs à cause des différentes conditions de formation du floc aussi bien chimique (floc minéral ou organique) que mécanique (conditions d'agitation), d'une part et sur les techniques utilisées et les différentes définitions du diamètre du floc, d'autre part.

En effet, si on compare les valeurs de l'exposant  $n_s$  de TAMBO *et al.*, [148] (0,4 à 1,3) et de KUSADA cité par ADACHI (152) (0,8 à 1,6) qui a repris les mêmes expériences que celles du précédent auteur, on remarque une différence dans ces valeurs. Ceci est principalement dû au choix des diamètres.

TAMBO *et al.*, [148] utilisent le diamètre équivalent par l'aire projetée et perpendiculaire à l'axe de chute des floes. Ce diamètre équivalent est en fait le diamètre de Feret.

KUSUDA introduit le diamètre de la sphère qui a la même surface projetée que le floc. La relation entre ces deux diamètres n'est pas très claire.

ADACHI [152] montre, qu'en utilisant le diamètre de la sphère ayant la même surface projetée que le floc ( $D_v$ ) ainsi que la distance maximale du floc projeté ( $D_m$ ), les relations entre la vitesse de sédimentation et le diamètre choisi sont différentes ( $V = 4,946D_v^{1,38}$  ;  $V = 0,768D_m^{1,15}$ ) et que l'on obtient une différence de l'ordre de 0,2 pour l'exposant.

Compte tenu des faibles valeurs des coefficients de corrélation, on a repris la variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre pour l'essai des acides fulviques commerciaux à pH = 5 en faisant figurer trois droites de corrélation (Figure BII.34). On a choisi une loi puissance ( $n_s=0,6$ ) telle que préconisée par plusieurs chercheurs ( $V = k_s \times d^{n_s}$ ), une droite ( $n_s=1$ ) et une fonction puissance avec un exposant égale à 2 ( $n_s=2$ ) tel que préconisé par la loi de Stokes.

On remarque que le coefficient de corrélation obtenu pour  $n_s=2$  (0,316) est très proche de celui obtenu par la loi puissance  $n_s=0,6$  (0,333).

LI et GANCZARCZYK (189), ayant fait la même étude comparative sur des floes de boues activées, retiennent la loi puissance ( $n_s=0,55$ ) car présentant le meilleur coefficient de corrélation ( $R^2=0,9$ ) par rapport à la loi de Stokes ( $n_s=2$ ) où  $R^2 = 0,78$ .

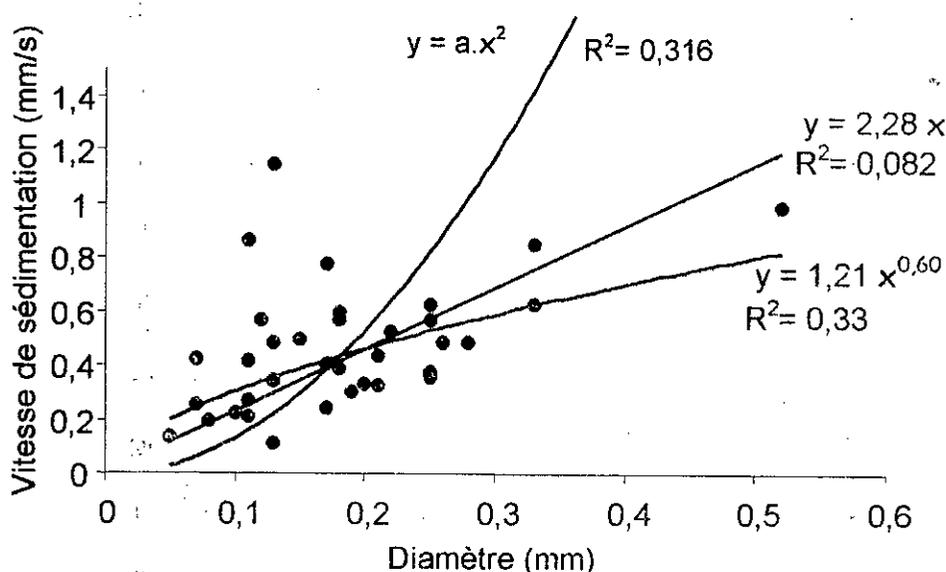


Figure BII.34. Variation de la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre équivalent pour l'essai avec les acides fulviques commerciaux à pH = 5.

Tableau BII.10. Valeurs des paramètres  $k_s$  et  $n_s$  issues de diverses publications.

$D (\mu\text{m}) ; V (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$			
Auteurs	$k_s$	$n_s$	Origine, lieu
Cité par THILL [190]	$1,8 \cdot 10^{-6} \sim 1,4 \cdot 10^{-5}$	0,23 ~ 1,2	Bassin de Bedford, Canada
	$9,6 \cdot 10^{-5}$	0,26	San Pedro, USA
	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,95	Santa Barbara, USA
	$1,2 \cdot 10^{-6} \sim 7,9 \cdot 10^{-6}$	1,2 ~ 1,7	Particules biologiques
CHAKRABORTI [151]	/	~1,73	Floccs obtenus par neutralisation de charge (eau de lac)
	/	~1.47	Floccs obtenus par sweep (eau de lac)
	/	~1,73	Floccs obtenus par neutralisation de charge, Montmorillonite
	/	~1,70	Floccs obtenus par sweep + Montmorillonite
GORCZYCA [143]	$0,7668 \cdot 10^{-5}$	0,3590	Limon
	$1,001 \cdot 10^{-5}$	0,5389	Calcite
	$1,0464 \cdot 10^{-5}$	0,6784	Montmorillonite
	$0,7015 \cdot 10^{-5}$	0,6513	Illite

### Détermination de la masse volumique

Les masses volumiques effectives ont été déterminées en utilisant la loi de Stokes modifiée en introduisant un facteur de sphéricité égale à 0,8 tel que préconisé par TAMBO *et al.*, [148].

Les valeurs obtenues de la masse volumique effective des quatre échantillons sont regroupées dans les tableaux B.21 à B.24 en annexe BII.

Les valeurs moyennes des masses volumiques effectives ont été calculées et sont représentées dans le tableau BII.11.

Tableau BII.11. Masses volumiques effectives moyennes des quatre échantillons.

	Acide			
	fulvique naturel	hydrophile	fulvique commercial	
			pH 5	pH 7
Masse volumique moyenne (kg.m <sup>-3</sup> )	2,857	3,199	79,61	21,934

Si on trace le graphe de la masse volumique effective du floc en fonction de son diamètre sur un plan log-log, on peut constater que, lorsque le diamètre augmente, la masse volumique effective diminue ; il y a donc un rapport entre le diamètre et la masse volumique que TAMBO *et al.*, [148] avaient exprimé par l'équation suivante :

$$\rho_e = \rho_f - \rho_w = \frac{a}{d_f^{K_p}} \quad \text{ou bien} \quad \text{Log} \rho_e = \text{Log} a - K_p \text{Log} d_f \quad \text{Éq. BII.13}$$

Avec,

$\rho_e$ , la masse volumique effective en (kg.m<sup>-3</sup>),

$d_f$ , le diamètre du floc en (m),

$a$  et  $K_p$  sont des constantes qui ne dépendent que du rapport [148] ,

ALT : masse d'aluminium introduite/masse de colloïdes en suspension

Nous avons représenté la variation de la masse volumique effective en fonction du diamètre sur plan log-log pour les quatre extraits (Figure BII.35 à BII.38).

Les équations de ces courbes de tendance ainsi que leurs coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau BII.12.

Tableau BII.12. Équations et coefficients de corrélation pour les quatre extraits.

	Acide			
	fulvique naturel	hydrophile	fulvique commercial	
			pH 5	pH 7
Éq.	$\rho = 0,0021 \times d^{-1,01}$	$\rho = 0,0013 \times d^{-1,09}$	$\rho = 0,0003 \times d^{-1,40}$	$\rho = 0,0002 \times d^{-1,55}$
coef. R <sup>2</sup>	0,34	0,39	0,73	0,76

Les masses volumiques effectives des extraits des acides fulviques et hydrophiles sont très proches (2,857 et 3,199 kg.m<sup>-3</sup>) et sont aussi très faibles indiquant que les floes obtenus ont une densité proche de celle l'eau.

Les acides fulviques commerciaux présentent, quant à eux, des masses volumiques effectives plus importantes (79,61 kg.m<sup>-3</sup> à pH=5 et 21,93 kg.m<sup>-3</sup> à pH=7). Par ailleurs, les extraits naturels d'AF et AHy sont caractérisés par des diamètres importants (860 à 930 µm) mais présentent de faible vitesse de sédimentation ainsi que de faibles masses volumiques effectives, contrairement aux acides fulviques commerciaux dont les diamètres sont plus faibles (220 à 520 µm) mais présentant des vitesses de sédimentation et des masses volumiques importantes.

Les masses volumiques trouvées varient en sens inverse des diamètres. Les corrélations trouvées présentent de meilleurs coefficients.

Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues par plusieurs autres auteurs cités par BOLLER [191] et résumé sur la figure BII.39. Ces valeurs ont été obtenues avec des floes Fe-hydroxyde, des floes de boue activée et des floes de Kaolin.

Nos valeurs sont représentées sur cette même figure ; on remarque que pour les extraits naturels, les valeurs obtenues correspondent aux faibles densités et ce, pour des diamètres importants. Nos valeurs sont proches des résultats trouvés par LAGVANKAR et correspondent aussi aux faibles valeurs de BACHE.

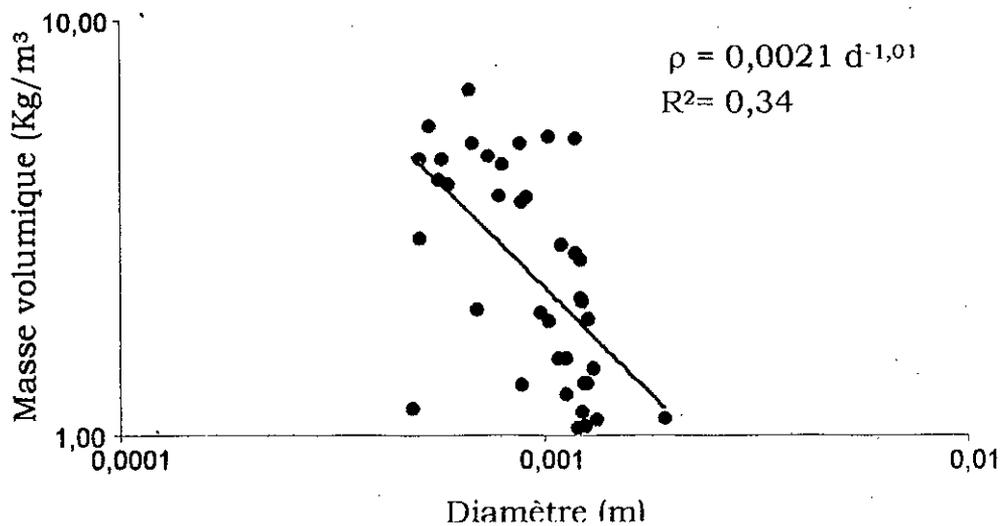


Figure BII.35. Variation de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent (acide fulvique naturel).

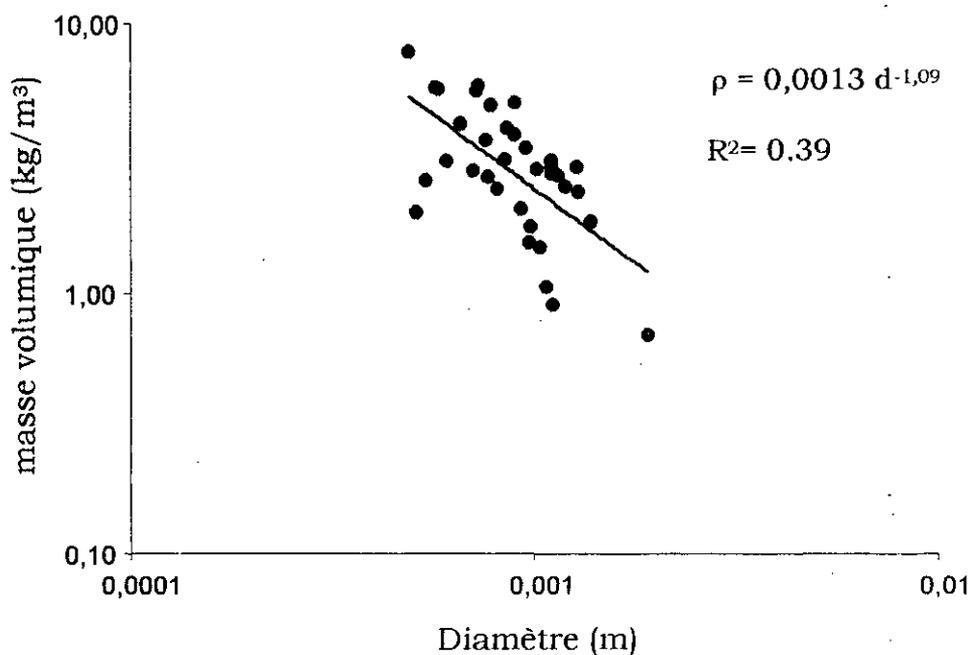


Figure BII.36. Variation de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent (acide hydrophile naturel).

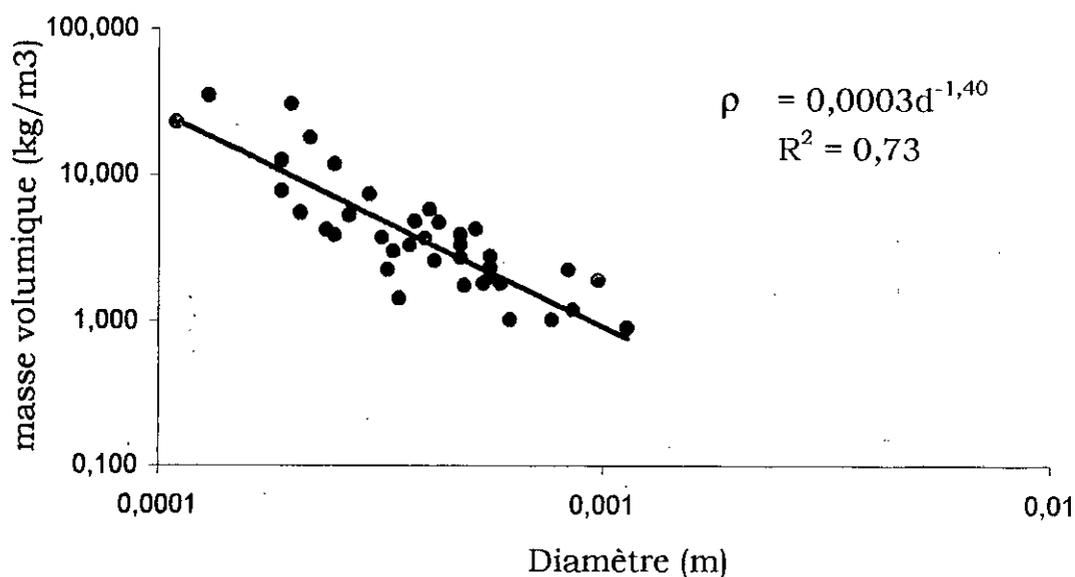


Figure BII.37. Variation de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent (acide fulvique commercial pH5).

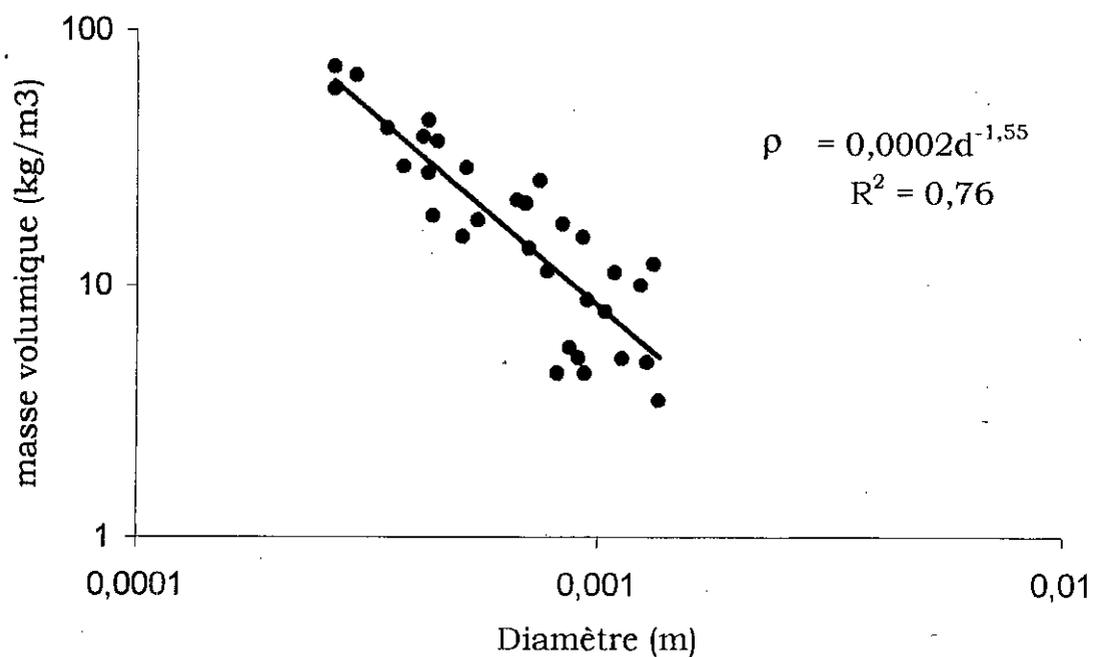


Figure BII.38. Variation de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent (acide fulvique commercial pH7).

Pour les acides fulviques commerciaux, les valeurs obtenues appartiennent à la gamme des masses volumiques effectives la plus couramment trouvée.

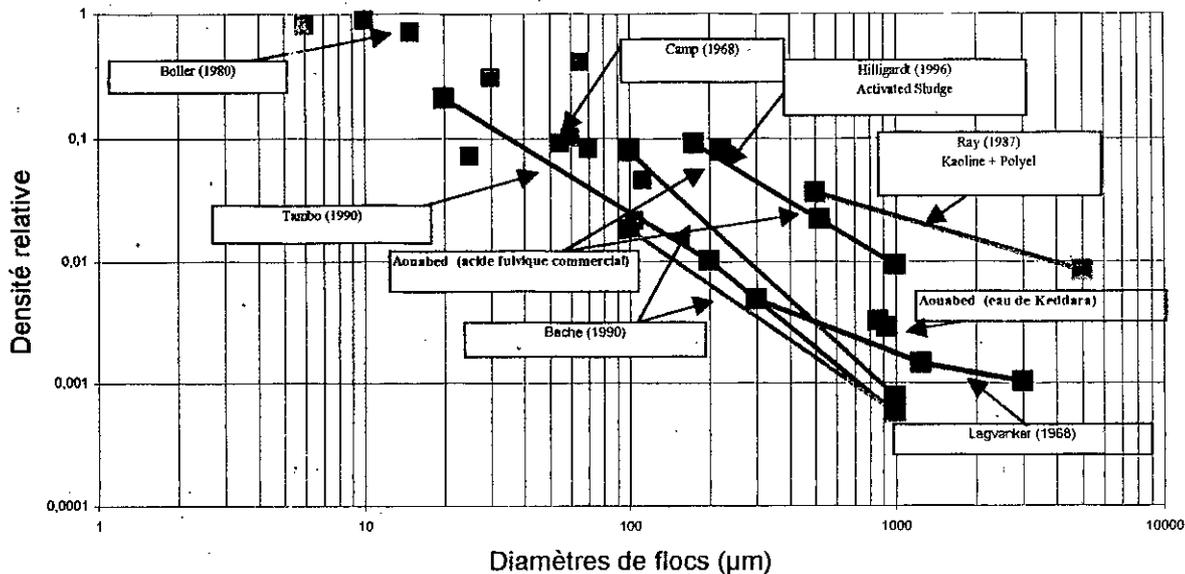


Figure II.39. Distribution de la densité relative en fonction du diamètre pour différents chercheurs [191].

### Dimension fractale

#### Définitions

Ces dernières années, des chercheurs ont introduit la notion de dimension fractale notée  $D_f$  pour caractériser les floccs. La détermination de  $D_f$  renseigne sur la structuration des floccs. Il est important, aussi, de définir  $D_{f2}$  dimension fractale obtenue en deux dimensions et  $D_{f3}$  celle obtenue en trois dimensions.

Les méthodes utilisant la diffusion de la lumière et la détermination des masses volumiques permettent d'aboutir à  $D_{f3}$ , alors que les méthodes photographiques et la représentation entre la taille des floccs et leur surface permettent d'accéder à  $D_{f2}$ .

A partir des valeurs trouvées de  $D_f$ , on peut proposer certaines hypothèses sur les mécanismes mis en jeu lors de la formation du floc et déduire, à partir de certains modèles proposés dans la littérature, les dimensions fractales à plusieurs dimensions.

#### *Détermination de la dimension fractale*

Nous avons déterminé les dimensions fractales en utilisant deux types de relations qui s'appliquent à une population d'agrégats. On suppose que le principe d'auto-similarité est vérifié.

La première est celle qui relie la taille des floes et leur surface projetée [143,151] s'écrivant de la façon suivante :

$$S = d_p^{D_{f2}} \quad \text{Éq. BII.14}$$

La dimension fractale  $D_{f2}$  est déterminée en traçant  $\log S$  en fonction de  $\log(d_p)$ . Le diamètre utilisé lors de nos essais est en fait obtenu à partir du périmètre mesuré en considérant le floc circulaire ( $d_p = \frac{P_m}{\Pi}$ ), où  $d_p$  est le diamètre obtenu à partir du périmètre et  $P_m$ , le périmètre du floc projeté mesuré par l'analyseur d'images. Dans ce cas,  $D_{f2}$  est égale au maximum à deux.

En effet, lorsqu'on observe directement un floc fractal par une technique photographique ou microscopique, on obtient en fait la projection de ce dernier sur un plan. Ce n'est donc que la structure de la projection que l'on est susceptible de caractériser. Mais, la projection d'un objet fractal est toujours fractale et sa dimension, notée  $D_{f2p}$ , est liée à la dimension fractale, notée  $D_{f2}$ , de l'objet projeté par la loi suivante [190]:

$$\begin{aligned} D_{f2p} &= D_{f2} & \text{si } D_{f2} < 2 \\ D_{f2p} &= 2 & \text{si } D_{f2} \geq 2 \end{aligned} \quad \text{Éq. BII.15}$$

La seconde est celle qui permet d'avoir accès à la dimension fractale des agrégats formés en représentant la masse volumique effective en fonction du diamètre sur un plan log-log, le diamètre  $d_f$  utilisé ici, correspond au diamètre de la sphère qui a la même surface projetée que le floc (Éq. BII.13).

La dimension fractale s'obtient de la façon suivante :  $D_{f3} = 3 - K_p$ .

### Résultats

Les valeurs obtenues par les deux relations ainsi que les facteurs de forme sont regroupés dans le tableau BII.13. Les valeurs de  $D_{f3}$  sont obtenues à partir du tableau BII.12 en utilisant la relation  $D_{f3} = 3 - K_p$ . Les valeurs de  $D_{f2}$  sont obtenues à partir des figures BII.40 à BII.43 donnant la taille des floes en fonction de leur surface projetée

Tableau BII.13 Dimensions fractales des quatre échantillons.

	Acide			
	fulvique naturel	hydrophile	fulvique commercial	
			pH 5	pH 7
$D_{f2}$	1,55	1,51	1,49	1,33
$D_{f3}$	1,99	1,91	1,60	1,45
$FF$	0,14	0,12	0,34	0,21

Les dimensions fractales, obtenues par les deux relations, suivent une même logique. Elles sont très proches pour les extraits naturels (1,55-1,51 et 1,99-1,91) mais légèrement différentes pour les acides fulviques commerciaux (1,49-1,33 et 1,60-1,45).

Dans le cas idéal, si la projection du floc était un cercle, la valeur de  $D_{f2}$  serait égale à 2, ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons.

Pour les extraits naturels, les valeurs de  $D_{f2}$  reflètent les facteurs de forme, eux aussi très proches, tout en s'éloignant de la sphéricité. Ils montrent, pour les acides fulviques et hydrophiles, extraits du barrage de

Keddara, qu'il n'y a pas de différence importante dans la structure des floes obtenus.

Concernant les acides fulviques commerciaux, on note que les différences obtenues pour la dimension fractale sont en bon accord avec les facteurs de forme. En effet, la faible valeur obtenue à pH7 ( $D_{f2} = 1,33$ ) correspond à de larges floes ayant une structure très lâches et irrégulières entraînant ainsi de faible facteurs de forme. A pH5, la valeur plus élevée de  $D_{f2}$  va engendrer une meilleure structure du floc correspondant à un facteur de forme plus élevé. Néanmoins, dans tous les cas, les facteurs de forme que nous avons obtenus sont relativement faibles car s'éloignant de la sphéricité.

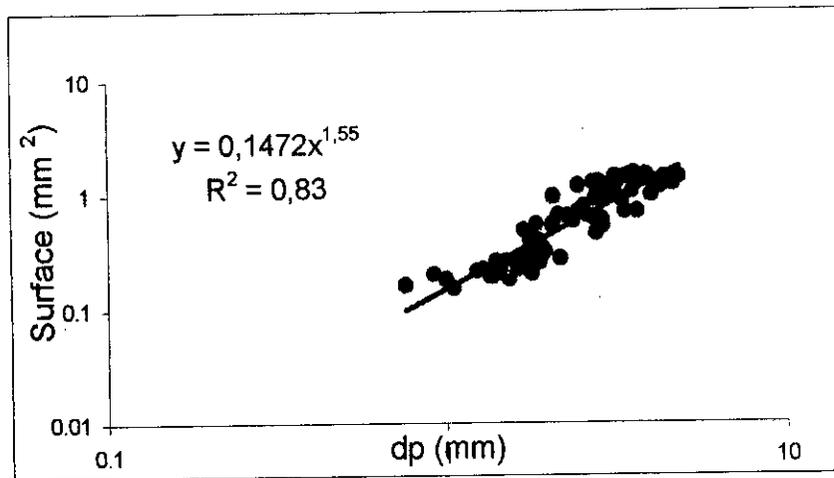


Figure BII.40. Variation de la surface en fonction du diamètre (AF naturel).

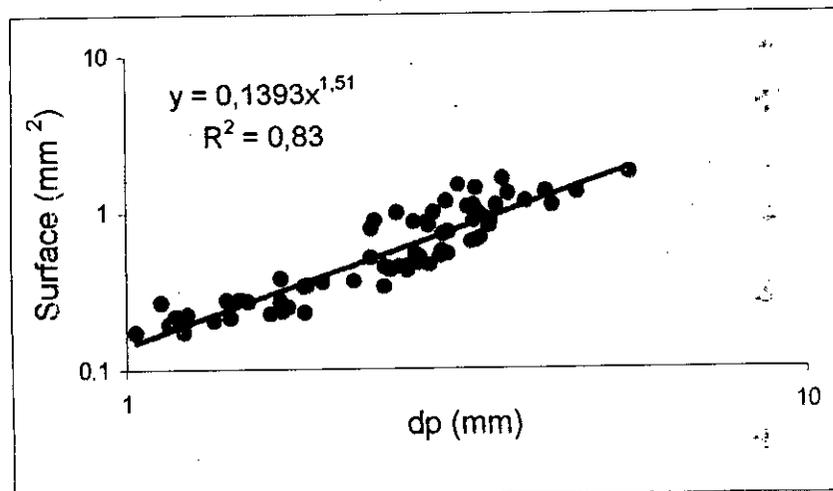


Figure BII.41. Variation de la surface en fonction du diamètre (AHy naturel).

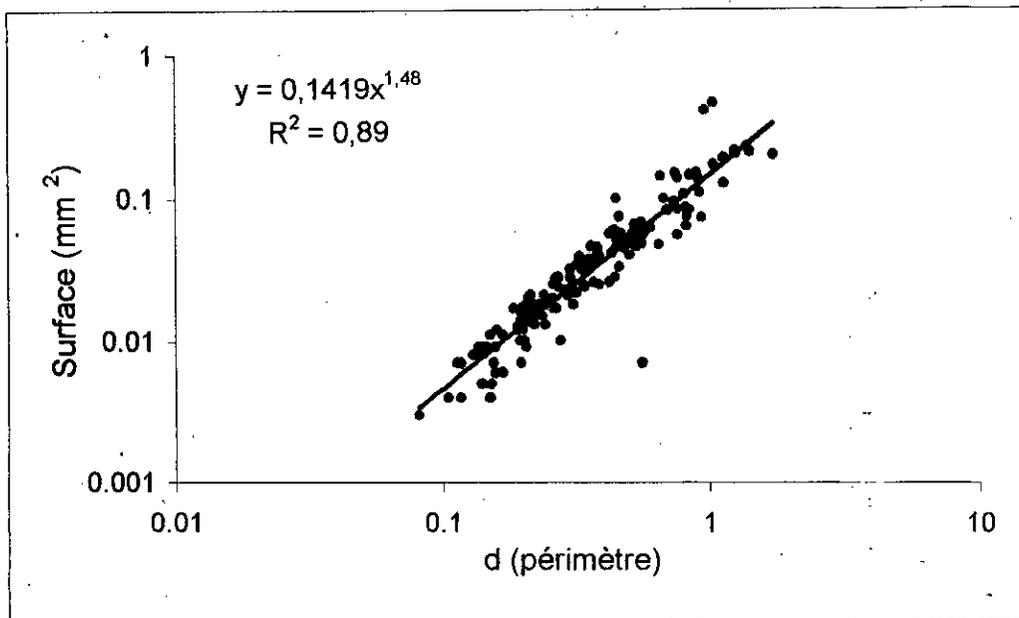


Figure BII.42. Variation de la surface en fonction du diamètre (AF commerciaux,  $\text{pH}=5$ ).

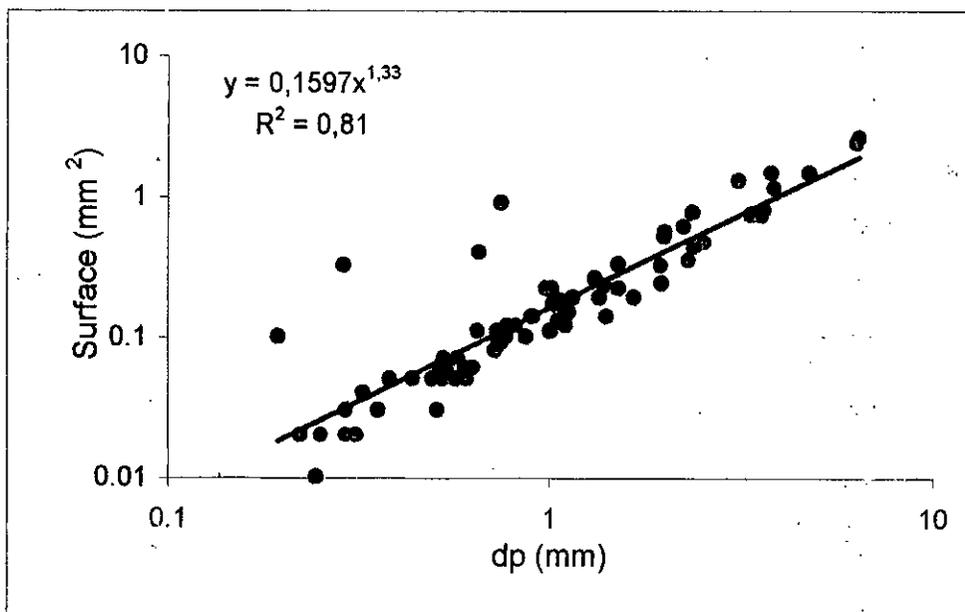


Figure II.43. Variation de la surface en fonction du diamètre (AF commerciaux,  $\text{pH}=7$ ).

#### B.II.2.4. Discussion des résultats

Deux mécanismes de coagulation sont souvent cités par différents chercheurs pour expliquer l'élimination de la MON par le sulfate d'aluminium ;

1. Un mécanisme à pH = 5, où la présence d'espèces d'aluminium à valence élevée tels que  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)_2^+$ , va entraîner une neutralisation de la charge de la MON entraînant une précipitation directe des complexes acide fulvique-Aluminium,
2. Un mécanisme à pH = 7, où la forme prédominante est l'espèce  $Al(OH)_{3(s)}$  représentant plus de 90 % de l'aluminium présent. À ce pH,  $Al(OH)_{3(s)}$  présente une charge positive. La MON (chargée négativement) à éliminer est piégée dans les précipités d'hydroxydes d'aluminium (sweep floculation).

Compte tenu de l'existence de ces deux mécanismes, la formation du floc et par conséquent sa structure, seront différentes engendrant ainsi des différences dans la dimension fractale.

TAMBO *et al.*, [148] trouvent des dimensions fractales de l'ordre de 1,59 à 1,97 en sweep floculation (pH 6,5 - 8) s'agissant d'une suspension de kaolin coagulée par le sulfate d'aluminium. Ils notent par ailleurs, qu'une augmentation du pH de 6,5 à 8 entraîne une diminution de  $D_f$  pour les faibles concentrations d'aluminium.

Pour une eau colorée (77 unités de couleur), en neutralisation de charge (pH 4,92 - 6), ces mêmes auteurs aboutissent à des valeurs de  $D_f = 1,67$  à pH = 6 et  $D_f = 1,77$  à pH = 4,92.

Il est important aussi de noter que les masses volumiques effectives des floes obtenus, pour les eaux colorées, sont faibles (0,3 à 6  $kg.m^{-3}$ ) par rapport aux masses volumiques effectives des floes obtenues par la suspension de kaolin (2 à 100  $kg.m^{-3}$ ) et ce, pour un même coagulant (le sulfate d'aluminium).

GORCYCA *et al.*, [143] ont trouvé des dimensions fractales allant de 1,37 à 1,79 pour des suspensions minérales coagulées avec le sulfate d'aluminium à la concentration de 4,5 mg.L<sup>-1</sup>, et, concomitamment, avec un polymère à la concentration de 1 mg.L<sup>-1</sup>. Le mécanisme de coagulation étant la neutralisation de charge compte tenu du fait que le pH final est de 5,3 - 6,3.

CHAKRABORTI *et al.*, [151], en utilisant les eaux d'un lac et des eaux synthétiques préparées à partir de la montmorillonite ont montré des différences dans les caractéristiques des floes formés par neutralisation de charge (pH=5) d'une part et par sweep floculation (pH=7), d'autre part. Les dimensions fractales obtenues sont reportées dans le tableau BII.144.

Tableau BII.14. Dimensions fractales ( $D_{f2}$ ) obtenues par neutralisation de charge (pH=5) et par sweep floculation (pH=7) [151].

	Dimensions fractales $D_{f2}$	
	pH = 5	pH = 7
Eau de Lac	1,84	1,65
Montmorillonite	1,81	1,77

Il est intéressant de noter que, globalement, une augmentation du pH engendre une diminution de la dimension fractale. Les  $D_f$  obtenues lors de la sweep floculation sont plus faibles correspondant ainsi à de larges floes et très irréguliers dans leur forme. Les différences sont beaucoup plus prononcées pour les eaux de lac que pour les eaux préparées à partir de montmorillonite.

BACHE [133], en travaillant sur une solution d'acide humique commerciale à pH = 6,5 et une dose de 6 mg.L<sup>-1</sup> en sulfate d'aluminium a montré que c'est le précipité de ce dernier élément qui contrôle les propriétés du floc dans ce domaine.

Les similitudes entre les dimensions des floes d'AH et celles du précipité d'Al (200  $\mu$ m) montrent bien que les caractéristiques des floes obtenus sont

largement influencées par les précipités d'aluminium. Par ailleurs, l'auteur souligne l'importance des charges. En effet, de faibles valeurs du potentiel zêta (proche de zéro) favorisent l'apparition de larges floes. La valeur de  $D_f$  étant, dans ces conditions de travail, de 1,24. Les masses volumiques effectives varient de 0,1 à 100 kg.m<sup>-3</sup>.

WEN PO CHENG [192] a utilisé la fluorescence pour étudier l'influence du pH sur les mécanismes de coagulation des AH. Le sulfate poly ferrique a été utilisé comme coagulant afin de limiter l'hydrolyse du fer.

Il montre qu'aux faibles valeurs de pH, la coagulation des acides humiques par le sulfate poly ferrique est due essentiellement à la neutralisation de charge. Par contre, aux pH élevés, la formation de complexes et l'hydrolyse sont deux réactions compétitives entre les ions hydroxydes en solution et les groupes fonctionnels des acides humiques. Il conclut que l'élimination de ces derniers n'est pas attribuée à l'adsorption sur les hydroxydes de fer, mais plutôt à travers le complexe formé entre le sulfate poly ferrique et les acides humiques.

Pour VILGERITTER *et al.*, [162], la spéciation de l'aluminium, déterminée grâce aux spectres de <sup>17</sup>RMN de Al, montre bien que la complexation est le principal mécanisme de coagulation.

La spéciation de l'aluminium dans les floes frais formés à pH=7 (eau de Cholet), obtenue par le spectre <sup>17</sup>RMN Al, comporte deux résonances :

- i) une raie intense et large à 3 ppm (Al octaédrique)
- ii) et une raie faible à 62 ppm attribuée au tétraèdre central d'Al<sub>13</sub>.

Ce dernier pic ne correspond qu'à 13% d'aluminium présent. Le faible déplacement chimique du pic à 3 ppm, pouvant provenir d'oligomères d'aluminium ou de complexes avec la MON, est interprété par le fait que l'aluminium est très peu polymérisé dans les floes. Une spéciation plus fine, obtenue à partir des courbes de DPAX (Diffusion des rayons X aux petits angles), indique que l'aluminium est sous forme monomérique. Les dimensions fractales obtenues sont élevées (Tableau BII.15) indiquant clairement que la MON est responsable de la structure du floe.

Tableau BII.15. Dimensions fractales ( $D_{f3}$ ) obtenues par neutralisation de charge (pH = 5,5) et par sweep floculation (pH = 7,5) [162].

	Dimensions fractales $D_{f3}$	
	pH = 5	pH = 7
Rivière (Pecq, France)	2,42	2,28
Barrage (Cholet, France)	2,93	2,11

La diminution de la dimension fractale avec des pH croissants peut être attribuée à des changements de conformation de la MON. En effet, l'apparition de charges, dues à une plus forte déprotonation de la MON et en particulier d'OH phénolique, se produisant à ces pH élevés, se traduit par des répulsions électrostatiques qui ont pour effet d'ouvrir la structure (Figure BII.44). Alors que la nature de la MON n'introduisait pas de différence à l'ordre local, elle joue un rôle prépondérant dans la structure des floes.

Ces auteurs [162] concluent que les dimensions fractales obtenues et dont les valeurs sont supérieures à 2, indiqueraient que les floes obtenus sont très denses. Cette conclusion semble, à notre sens, trop hâtive compte tenu du fait que la méthode utilisée ne permet pas d'accéder à la masse volumique des floes.

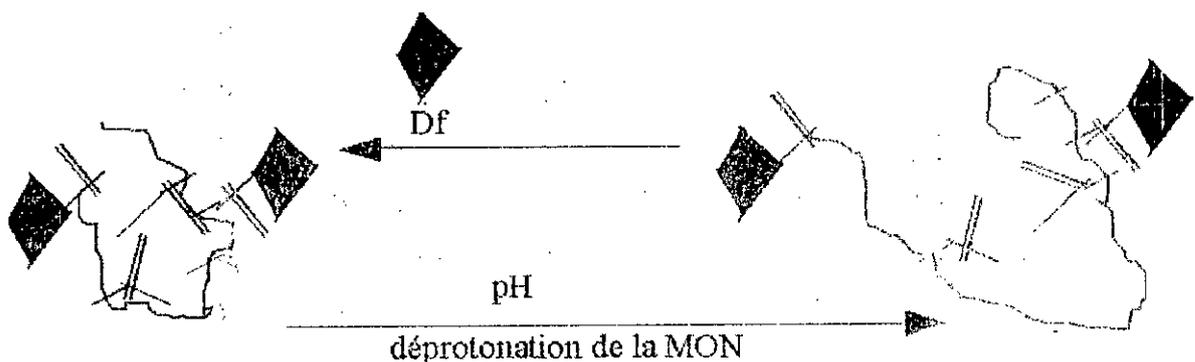


Figure BII.44. Évolution de la structure des agrégats en augmentant le pH par changement de conformation de la MON [178].

Les dimensions fractales obtenues pour nos extraits (eaux du barrage de Keddara) sont proches de 2 (1,99 pour l'AF et 1,91 pour l'Ahy). Ces valeurs élevées de  $D_f$ , obtenues dans des conditions de sweep floculation, indiqueraient que nous sommes en présence de floes compacts et bien structurés alors que les masses volumiques effectives sont faibles ( $3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) montrant ainsi que la structure est à base d'eau (hydroxyde d'Al).

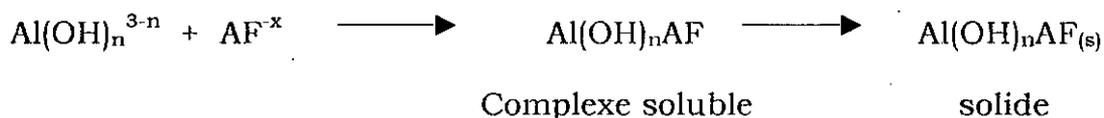
Cependant, les mécanismes cluster-cluster, valable dans le cas de suspension minérale, ne peuvent pas expliquer les valeurs de  $D_f$  obtenues pour des floes formés à partir de MON. Dans ce cas, nous suggérons que ce sont les mécanismes de complexation et de précipitation qui contribuent à la formation du floc.

Si on prend les acides fulviques comme exemple, leurs charges négatives totales sont de l'ordre de  $15 \text{ } \mu\text{eq/mg C}$  [193]. Ces charges dépendent des groupements carboxyles et phénoliques, d'une part, et du pH, d'autre part. Pour un pH = 5,5, ces charges sont de l'ordre de  $7,5 \text{ } \mu\text{eq/mg C}$  alors qu'elles atteignent  $10 \text{ } \mu\text{eq/mg C}$  et plus, à pH = 7 [193].

Deux mécanismes sont possibles en fonction du pH :

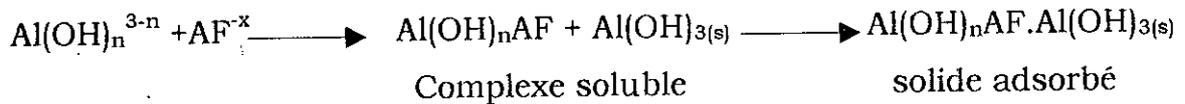
1. A pH = 5, les formes prédominantes de l'hydrolyse de l'aluminium sont les suivantes :  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Al}(\text{OH})_2^{2+} > \text{Al}(\text{OH})_2^+$  obtenues de façon instantanée ( $10^{-4}$  à 1s), puis  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  obtenue de façon rapide (1 à 7s).

La présence majoritaire d'espèces de valences élevées va entraîner une compensation de la demande des charges négatives des acides fulviques des eaux du barrage de Keddara. On assiste alors à une précipitation directe des complexes acide fulvique-Aluminium :



Dans ce cas précis, les floes formés sont plus petits et plus compacts et sont caractérisés par des dimensions fractales importantes.

2. A pH = 7. et à une concentration élevée d'Al (55 mg.L<sup>-1</sup> de sulfate d'aluminium), les espèces d'aluminium vont réagir avec les groupements OH<sup>-</sup> de la MON pour former des complexes "acide fulvique-aluminium" dans un premier temps. Dans un second temps, la forme prédominante d'Al, en l'occurrence Al(OH)<sub>3(s)</sub> à ce pH et représentant plus de 90% de l'aluminium présent, va adsorber les complexes formés dans les précipités d'hydroxydes d'aluminium :



Dans ce cas, les floes formés sont plus larges et moins compacts. Ils sont caractérisés par des dimensions fractales moins importantes.

Les dimensions fractales, obtenues avec l'acide fulvique commercial à pH=5 (neutralisation de charge) et à pH=7 (sweep floculation), sont légèrement différentes ( $D_f = 1,6$  à pH=5 et  $D_f = 1,45$  à pH=7). On assiste à une diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du pH tel que montré par VILGE-RITTER *et al.*, [162], d'une part, et CHAKRABORTI *et al.*, d'autre part [151]. La différence entre les valeurs de  $D_f$  n'est pas très importante pour pouvoir distinguer de manière nette les mécanismes de neutralisation de charge et de sweep floculation.

On peut dire que les dimensions fractales sont en accord avec les résultats obtenues avec les diamètres et les masses volumiques effectives.

En effet, à pH=5 les floes obtenus sont plus petits et plus compacts de part leur faible diamètre (0,22 mm) et leur masse volumique effective importante (79,6 kg.m<sup>-3</sup>) alors qu'à pH=7, les floes obtenus sont plus larges (0,52 mm) mais moins denses compte tenu de la faible masse volumique effective (21,9 kg.m<sup>-3</sup>). Ces résultats confortent les hypothèses sur les mécanismes de formation des floes que nous avons proposés.

Par ailleurs, les résultats auxquels on a abouti ont montré que les masses volumiques obtenues à pH=7 sont faibles (3 kg.m<sup>-3</sup> pour les extraits naturels

et  $22 \text{ kg.m}^{-3}$  pour l'AF commercial). Ce résultat est important dans la mesure où les chercheurs [162] ayant obtenus la dimension fractale de floc par diffusion du rayonnement, aboutissent à des valeurs de  $D_f$  importante ( $>2$ ). Ils concluent que les floes formés sont denses sans pour autant avoir mesuré la densité.

La technique de mesure par sédimentation que nous avons utilisé montre bien l'inverse car nous sommes en présence, à ces valeurs de pH, de floes volumineux, poreux et constitués essentiellement d'hydroxyde d'aluminium.

La conclusion hâtive de plusieurs chercheurs cités plus haut, réside dans le fait qu'ils comparent leurs valeurs de  $D_f$  par rapport au modèle cluster-cluster ou en *RLA* (Reaction Limited Aggregation) ; Là, la dimension fractale des agrégats est forte ( $D_f = 2,1$ ). Ce modèle ne semble pas décrire de façon satisfaisante la coagulation de la MON.

Il est très difficile de faire des comparaisons des dimensions fractales obtenues par ces différents chercheurs. Cette difficulté est due essentiellement à la multitude de paramètres entrant en jeu lors de la détermination de  $D_f$ . Parmi ces difficultés on peut citer :

1. Le choix de la technique de mesure ; actuellement trois techniques sont utilisées pour déterminer  $D_f$  :
  - la diffusion du rayonnement (X, lumière),
  - la technique de sédimentation couplée à l'analyse d'images,
  - l'analyse d'images obtenues par microscopie.

Chacune des méthodes présente des avantages et des inconvénients, malheureusement très peu d'études sérieuses et détaillées n'ont été effectuées pour comparer les résultats obtenus par les trois méthodes, ce qui rend très difficile la comparaison des valeurs de la dimension fractale.

KIM *et al.*, [180] ont récemment étudié la structure des floes obtenus par neutralisation de charge et par sweep floculation d'une eau de rivière coréenne dont les caractéristiques principales sont le  $\text{COT} = 5,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , la

turbidité = 16 NTU et le pH=7,35. La dimension fractale a été déterminée par deux méthodes à savoir l'analyse d'images automatique et la diffusion de la lumière laser aux petits angles. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau BII.16.

Tableau BII.16 comparaison des dimension fractales par KIM *et al.*, [180]

		pH = 5	pH = 7
Analyses d'images	$D_{f2}$	1,53	1,48
Diffusion de la lumière	$D_{f3}$	1,84	2,2

On remarque que ces méthodes donnent des résultats différents. Une augmentation du pH de 5 à 7 aboutit à une diminution de  $D_{f2}$  (valeurs très proches) par analyse d'images alors qu'on observe une augmentation de  $D_{f3}$  pour la diffusion de la lumière laser aux petits angles. Ces auteurs concluent, sur la base des coefficients de corrélation obtenus lors de la détermination des dimensions fractales, que la diffusion de la lumière laser aux petits angles ( $R^2 = 0,99$ ) présente de meilleurs résultats que l'analyse d'images ( $R^2 = 0,81-0,9$ ).

2. Le choix du diamètre équivalent : Plusieurs définitions ont été proposées. Le choix d'une caractéristique dimensionnelle, admise par l'ensemble des spécialistes, s'impose pour uniformiser les résultats obtenus par différents chercheurs.
3. La phase d'obtention du floc : La technique de sédimentation donne les dimensions du floc obtenu lors de la phase de décantation. Certains chercheurs utilisent les floccs obtenus juste après la phase de coagulation afin d'avoir un floc plus compact qui ne subirait pas de cassage lors de son transfert pour l'analyse au microscope ou dans les granulomètres.
4. Les prises d'images s'avèrent délicates dans le cas de floccs non contrastés ; une forte luminosité est alors nécessaire ainsi que l'utilisation d'un obturateur. La résolution des images en est modifiée (la taille des pixels augmente), ce qui peut engendrer des conséquences sur les caractéristiques morphologiques des floccs.

### BII.2.5. Conclusion

Cette étude sur la morphologie des floes a montré qu'il existait pas de différence importante entre les acides fulviques et hydrophiles extrait des eaux de barrage de Keddara.

Le diamètre des floes de l'acides fulvique est de 930  $\mu\text{m}$  alors que celui de l'acide hydrophile est de 860  $\mu\text{m}$ . Leur facteur de forme sont sensiblement égaux (0,15 et 0,12). Les faibles vitesses de sédimentation ( $\approx 0,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ainsi que les faibles masses volumiques effectives ( $\approx 3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) montrent bien la mauvaise aptitude à la sédimentation des floes des extraits d'acides fulviques et hydrophiles du barrage de Keddara.

Les dimensions fractales obtenues pour les extraits naturels par les deux méthodes sont sensiblement équivalentes ( $D_{f2} = 1,55-1,51$  et  $D_{f3} = 1,99-1,91$ ) confirmant des structures très proches pour les deux extraits de Keddara. Ceci peut être attribué au fait que les eaux de barrage de Keddara sont très homogènes.

Les floes obtenus pour les acides fulviques commerciaux à pH = 5 et 7 présentent des caractéristiques dimensionnelles différentes. En effet, à pH = 7, Les floes sont caractérisés par un diamètre important de 520  $\mu\text{m}$ , une grande vitesse de sédimentation ( $2,28 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et une masse volumique relativement faible ( $21,93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) comparativement aux floes formés à pH = 5 où la masse volumique est importante ( $79,61 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) mais avec un diamètre (220  $\mu\text{m}$ ) et une vitesse de sédimentation plus faible ( $0,450 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Les dimensions fractales obtenues sont légèrement différentes pour les acides fulviques commerciaux à pH = 5 et 7. Cette différence entre les valeurs de  $D_f$  n'est pas très importante pour pouvoir distinguer de manière nette entre les mécanismes de neutralisation de charge et de sweep floculation.

## **Conclusion Générale**

La conduite de ce travail a été associée dans sa première phase, à l'extraction et au fractionnement de la MON des eaux du barrage de Keddara.

La mise en œuvre d'une d'adsorption sur résines macroporeuses XAD-8 et XAD-4 en série a permis de fractionner la matière organique en acide humique (11,4 %), acide fulvique (33,9 %) et acide hydrophile (19,1 %), pour un rendement global d'extraction de 64,4 %.

Les eaux de Keddara ont un caractère hydrophile. Il y a prédominance des acides hydrophiles (55%) par rapport aux acides hydrophobes (45%).

La deuxième phase de ce travail concerne la caractérisation des principales fractions et notamment l'acide hydrophile pour lequel très peu de données sont aujourd'hui publiées.

Les caractérisations effectuées ont montré que les extraits obtenus présentent une aromaticité et des masses moléculaires relativement faibles.

Par ailleurs, l'absorbance UV relative (0,016 à 0,024  $\text{cm}^{-1}/\text{mg}$  de C), le potentiel de formation des AOX (67,4 à 102  $\mu\text{g Cl}/\text{mg COT}$ ) ainsi que les PHA (15,8 à 20,8%) mettent en évidence le faible degré d'aromaticité des extraits.

La répartition des masses moléculaires ainsi que la fluorescence et l'absorbance relative montrent bien que les extraits obtenus se trouvent dans la gamme des faibles masses moléculaires.

L'analyse par pyrolyse CG/SM montre que les fractions extraites présentent un caractère aussi bien aliphatique qu'aromatique. L'acide humique est de structure à prédominance protéinique avec une valeur élevée en PHA. L'acide fulvique, de même pourcentage en PHA, est plus riche en polysaccharides. Enfin, l'acide hydrophile pauvre en PHA, présente des proportions plus importantes en aromatiques non substitués et en aminosucres.

La pyrolyse CG/SM a permis aussi de confirmer les analyses obtenues par l'absorption UV relative, l'infrarouge et par l'analyse élémentaire.

L'établissement de corrélations entre les différents paramètres de caractérisation n'a pas permis d'obtenir des corrélations globales entre différentes sources, traduisant l'importance de l'origine mais aussi de la nature des MON. Les sites précurseurs de composés organohalogénés (PFTOX) sont donc spécifiques de chaque source, spécificité se retrouvant au niveau de chaque fraction constitutive des MON.

La troisième phase de ce travail traite l'aptitude des différentes fractions à la coagulation-floculation.

L'étude en Jar-test des extraits de l'eau du barrage de Keddara a permis de montrer que les acides humiques et fulviques représentent les fractions les plus aptes à coaguler-floculer en présence d'aluminium. L'abattement voisin de 40 % en COT est dû essentiellement à la faible absorbance relative des extraits.

Pour toutes les fractions, l'abattement de l'absorbance UV à 254 nm est plus important que celui du COT attestant ainsi d'une réduction préférentielle des structures aromatiques.

Les expériences menées en Jar-test sur les extraits naturels du barrage de Keddara ont montré que la concentration optimale pour les trois fractions est de 1 mg d'Al/mg de COT pour un pH égale à 7,5.

Par ailleurs, l'étude en Jar-test sur les acides fulviques commerciaux a mis en évidence l'existence de deux zones d'élimination maximale de la matière organique en fonction du pH et de la concentration. Une première zone à pH acide (4,5-5,5) où le pourcentage de réduction tourne autour de 50% à 60% pour une concentration d'aluminium allant de 20 à 30 mg.L<sup>-1</sup>.

Une seconde à pH basique (7-8) où le pourcentage de réduction est supérieure à 60% pour une concentration d'aluminium allant de 50 à 100 mg.L<sup>-1</sup>.

La dernière phase de ce travail a trait à l'étude sur les caractéristiques morphologiques des floccs obtenus à partir des extraits d'acides fulviques et d'acides hydrophiles des eaux du barrage de Keddara. Cette étude a montré que les deux extraits présentent des caractéristiques dimensionnelles très

proches. Le diamètre des flocs des acides fulviques est de 930  $\mu\text{m}$  alors que celui des acides hydrophiles est de 860  $\mu\text{m}$ . Leurs facteurs de forme sont sensiblement égaux (0,15 et 0,12).

Cette étude a par ailleurs confirmé les faibles abattements obtenus en coagulation-floculation pour les extraits de Keddara. En effet, les faibles vitesses de sédimentation ( $\approx 0,7 \text{ mm.s}^{-1}$ ) ainsi que les faibles masses volumiques effectives ( $\approx 3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) montrent bien la mauvaise aptitude à la sédimentation des flocs des extraits d'acides fulviques et hydrophiles du barrage de Keddara.

Les flocs obtenus à partir des acides fulviques commerciaux à  $\text{pH} = 5$  et 7 présentent des caractéristiques dimensionnelles différentes.

En effet, à  $\text{pH} = 7$ , Les flocs sont caractérisés par un diamètre important (520  $\mu\text{m}$ ), une grande vitesse de sédimentation égale à  $2,28 \text{ mm.s}^{-1}$  et une masse volumique relativement faible ( $21,93 \text{ kg.m}^{-3}$ ) comparativement aux flocs formés à  $\text{pH} = 5$  où la masse volumique est plus importante ( $79,61 \text{ kg.m}^{-3}$ ) mais avec un diamètre plus petit (220  $\mu\text{m}$ ) et une vitesse de sédimentation plus faible ( $0,450 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

L'approche fractale a montré, s'agissant des extraits naturels, que les dimensions fractales obtenues à partir des deux relations proposées sont très proches ( $D_{f2} = 1,55-1,51$  et  $D_{f3} = 1,99-1,91$ ) reflétant ainsi que les facteurs de forme sont eux-aussi très proches mais s'éloignant toutefois de la sphéricité. Ces dimensions montrent qu'ils n'existent pas de grandes différences dans la structure des flocs obtenus à partir des acides fulviques et des acides hydrophiles extraits du barrage de Keddara.

Les dimensions fractales obtenues sont légèrement différentes pour les acides fulviques commerciaux à  $\text{pH} = 5$  et 7 respectivement (1,49-1,33 et 1,60-1,45). Ces différences sont en bon accord avec les facteurs de forme. En effet, les faibles valeurs obtenues à  $\text{pH} 7$  correspondent à de larges flocs ayant une structure très lâches et irrégulières entraînant de faible facteurs de forme. À  $\text{pH} 5$ , la valeur plus élevée de  $D_f$  entraîne l'obtention d'une

meilleure structure du floc correspondant à un facteur de forme plus élevé. Toutefois, dans tous les cas, les facteurs de forme obtenus sont relativement faibles s'éloignant ainsi de la sphéricité.

S'agissant des acides fulviques commerciaux, on assiste, là aussi, à une diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du pH ; ceci nous a amené à faire des hypothèses sur les mécanismes contribuant à la formation du floc. Il s'agit des mécanismes de complexation et de précipitation.

Les résultats montrent que, d'un point de vue appliqué, malgré l'optimisation des conditions de coagulation-floculation, la MON du barrage de Keddara ne peut être éliminer que partiellement au niveau de l'usine d'eau potable de Boudouaou.

Les faibles abattements obtenus en coagulation-floculation sont dus en grande partie aux caractéristiques des extraits car ces derniers présentent de faibles masses moléculaires et de faibles aromaticités. Ces dernières caractéristiques sont elles-mêmes essentiellement dues aux différents mécanismes de coagulation-floculation et décantation se produisant au sein du barrage de Keddara. Ces résultats ont été confirmés par les caractéristiques morphologiques des floes obtenus à partir des extraits d'acides fulviques et d'acides hydrophiles des eaux du barrage de Keddara. En effet, il a été mis en évidence la mauvaise aptitude à la sédimentation de ces floes compte tenu de leurs faibles vitesses de sédimentation ainsi que leurs faibles masses volumiques effectives.

**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

- [36] BIRANE, Z., Détermination des THM dans les eaux de surfaces, *Thèse de Magister*, Université de Blida, Algérie (1995).
- [37] BOULAND, S., DUGUET, J.P., MONTIEL, A., Bromate study in three water treatment plants ; *2<sup>nd</sup> European Meeting on environmental Chemistry* ; Dijon, France, 13-15 décembre, 2001.
- [38] JORET, L.C., LEVI, Y., The mesurement of bioelimination dissolved organic carbon: a tool in water, *Water Supply*, 7: 41-45 (1989).
- [39] SERVAIS, P., BILLEN, G., Determiation of biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Water Research*, 21, 445-450(1987).
- [40] AFCHARIAN, A., Fractionnement et caractérisation des matières organiques dissoutes responsables de la demande en chlore et du carbone organique bioéliminable des eaux de surface, *Océanologie, Météorologie et Environnement*, Paris VI, Université Pierre et Marie Curie, 344 (1997).
- [41] THURMAN, E.M. and MALCOLM, R.L., Structural study of humic substance : new approaches and methods, Aquatic and terrestrial humic materials, Ed. by Russell, Chrisman and Gjessing, *Ann Arbor Science*, chap. 1, 1-23 (1983).
- [42] THUEMAN, E.M., Developments in Biochemistry : Organic Geochemistry of Natural Waters, M. Nijhff, Dr W. Junk Publishers, *Drodrecht* (1985).
- [43] AÏKEN, G.R., McKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L. and Mac CARTHY, P., An introduction to humic substances in soil, sediment and water, *Wiley Interscience*, New York (1985).
- [44] BUFFLE, J., Complexation reactions in aquatic systems : An Analytical Approach, *Ellis Horood series in Analytical Chemistry* (R.A.Chalmers and M.R.Mason Ed.), Horwood, Chichester (988).
- [45] GADEL, F., BRUCHET, A., Application of pyrolyse-gas chromatography\_ mass spectometry to characterization of humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediments and waters, *Water Research*, 21(10), 1195-1206 (1987).
- [46] AÏKEN, G., COTSARIS, E., Soil and hydrology : their effect on NOM, *Journal of American Water Works Association*, 87(1), 36-45 (1995).
- [47] ZUMSTEIN, J., BUFFLE, J., Circulation of pedogenic organique matter in eutrophic lake, *Water Research*, 23(2), 229-239 (1989).
- [48] HINE, P.T., BURSILL, D.B., Gel permeation chromatography of humic acid: Problems associated with sephadex gel, *Water Research*, 18(11), 1461-1465 (1984).
- [49] MARTIN, B., La matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface : Fractionnement, Caractérisation et Réactivité, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers (1995).
- [50] BRUCHET, A., ROUSSEAU, C. and MALLEVIALLE, J., Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics, *Journal of American Water Works Association*, 66-74 (1990).
- [51] SERKIZ, S.M. and PERDUE, E.M., Isolation of dissolved organic matter from Suwannee river using reverse osmosis, *Water Research*, 24-27, 911 (1990).
- [52] CROUÉ, J. P., What information can we obtain on bulk NOM characteristics using isolation protocols, *Organic Matter in the environment, Role and Behaviour*, 4<sup>th</sup> Workshop, Limoges, France (2001).
- [53] RYBARCKI, D., Caractérisation de la matière organique et influence sur les procédés de traitement : Étude statistique, *Le Pecp, CIRSEE-Lyonnaise des eaux*, France (1993).
- [54] CLAIR, T.A., KRAMER, J.R., Concentration of aquatic dissolved organic matter by reverse osmosis, *Water Research*, 25 (9), 1033-1037 (1991).

- [55] SUN, L., PERDUE, E.M., Using reverse Osmosis to obtain Organic Matter from Surface and Ground Waters, *Water Research*, 29(6), 1471-1477 (1995).
- [56] LABOUYRIE-ROUILLIER, L., Extraction et caractérisation des matières organiques naturelles dissoutes d'eaux de surface : Étude comparative des techniques de filtration membranaire et d'adsorption sur résines macroporeuses non ioniques, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, France (1997).
- [57] AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., THORN, K.A. and THURMAN, E.M., Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Org. Geochem.*, 18, 567-573 (1992).
- [58] CROUÉ, J.P., Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water, *NOM workshop*, Chamonix, France, Sept. 19-22, pp. 43-51 (1993).
- [59] MALCOLM, R.L. and Mac CARTHY, P., Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Environment International*, 18, 597-607 (1992).
- [60] LEENHEER, J.A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 578-587 (1981).
- [61] AIKEN, G.R., Isolation and concentration technique for aquatic humic substances, Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization, Ed. By Aiken G.R, McKnight D.M., Wershaw R.L., and MacCarty P., chap.14, pp. 363-385 (1985).
- [62] AIKEN, G.R., THURMAN, E.M., MALCOLM, R.L. and WALTON, H.F., Comparaison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution, *Anal. Chem.*, 51, 1799-1803 (1979).
- [63] TOUZART and MATIGNON, Chromatographie d'adsorption, résines Amberlits, *Catalogue*, 28-29 (1989).
- [64] AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., THORN, K.A. and THURMAN, E.M., Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Org. Geochem.*, 18, 567-573 (1992).
- [65] THURMAN, E.M., AIKEN, G. and MALCOLM, R.L., The use of macroreticular nonionic resins to preconcentrate trace organic acids from water, *Proceeding, 4<sup>th</sup> Joint Conference On Sensing Of Environmental Pollutant*, 166, 630-634 (1978).
- [66] THURMAN, E.M., AIKEN, G. and MALCOLM, R.L., Prediction of capacity factors for aqueous organic solutes adsorbed on a porous acrylic resin, *Anal. Chem.*, 50(6), 775-779 (1978).
- [67] MALCOLM, R.L., Factors to be considered in isolation and characterization of aquatic humic substances: In Boren, H. et Allard, B. Eds, *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environments*, J. Wiley and Sons, London, 369-391 (1991).
- [68] THURMAN, E.M., Developments in Biochemistry : organic Geochemistry of Natural waters, Nijhoff, M., Dr W. Junk Publishers, Dordrecht (1985).
- [69] MALCOLM, R.L., CROUÉ, J.P. and MARTIN, B., Isolation of XAD-4 acids from natural waters and their importance as precursors to TOX and THM upon chlorination, *Delft Congress*, Sept. 13-18, 1-34 (1993).
- [70] MARTIN-MOUSSET, B., CROUÉ, J.P., LEFEBVRE, E., LEGUBE, B., Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters, *Water Research*, 31, 3, 541-553 (1997).
- [71] OLIVER, B.G. and THURMAN, E.M., Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential, *Ann Arbor Science Publishers*, 14, 213-241 (1983).

- [72] LEFEBVRE, E.L. et LEGUBE, B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Water Research.*, 24(5), 591-606 (1990).
- [73] RECKHOW, D.A., SINGER, P.C. and MALCOLM, R.L., Chlorination of humic materials : by product formation and chemical interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 478-482 (1990).
- [74] LEENHEER, J.A., Isolation, Fractionation and Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water, *American Water Works Association Research Foundation Report, AWWARF* (1997).
- [75] EWALD, M., BELIN, C., BERGER, P. and WEBER, J.H., Corrected Fluorescence Spectra of fulvic acids isolated from Soil and water, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 501-504 (1983).
- [76] DONARD, O.F.X., BELIN, C. and EWALD, M., Corrected fluorescence excitation Spectra of fulvic acids. Comparaison with the UV/visible absorption spectra, *Sci. Total Environ.*, 62, 157-16 (1987).
- [77] BELIN, C., QUELLEC, C., LAMOTE, M., EDWALD, M. and SIMON, P.H., Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water application to fractions isolated by ultrafiltration and XAD resins, *Environmental Technology*, 14, 1131-1144 (1993).
- [78] AIKEN, G.R., BROWN, P.A., NOYES, T.I. and PINCKNEY, D.J., Molecular size and weight of fulvic and humic acids from the Suwannee river, In *Humic substances in the Suwannee river, Georgia : Interactions, properties, and proposed structures, US Geological survey, open-file report 87-557*, 167-178 (1989).
- [79] BUFFLE, J., DELADOEY P. and HAERDI, W., The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters, *Analytica Chimica Acta*, 101, 339-357 (1978).
- [80] COLLINS, M.R., AMY, G.L. and STEELINK, C., Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter : implications for removal during water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1028-1032 (1986).
- [81] ANDERSEN DAG, O., ALBERTS, J., TAKACS, M., Nature of natural organic matter (MON) in acidified and limed surface waters, *Water Research*, 34 (1), 266-278 (2000).
- [82] SAIZ-JIMENEZ, C., Analytical pyrolysis of 28 humic substances : pitfalls, limitations, and possible solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1773-1780 (1994).
- [83] GRAY, K.A., McAULIFFE, K.S., use of pyrolysis-GC-MS to study the organic matrix of surface waters, *Water Quality Technology Conference*, 10-14 Nov., Orlando, USA (1991).
- [84] BIBER, M.V., GULACAR, F.O., BUFFLE, J., Seasonal variations in principal groups of organic matter in a eutrophic lake using pyrolysis GC-MS, *Environ. Sci. Technol.*, 30(12), 3501-3507 (1996).
- [85] ALCANIZ, J., ROMERA, J., COMELLAS, L., MUNNE, R., PUIGBO, A., Effects of some mineral matrices on flash pyrolysis-GC of soil humic substances, *The Science of the Total Environment*, 81-89 (1989).
- [86] GADEL, F., CHARRIERE, B., SERVE, L. et COMELLAS, L., Caractérisation chimique des composés humiques et leurs diverses classes de poids moléculaires dans les dépôts du delta du Rhône, *Oceanologica Acta*, 15, 61-74 (1992).
- [87] KRASNER, S.W., CROUÉ, J.P., BUFFLE, J., PERDUE, E.M., Three approaches for characterizing NOM, *Journal of American Water Works Association*, 6, 34-47 (1996).

- [88] MALCOLM, R.L., The uniqueness of humic substances in each soil, stream and marine environments, *Analytica Chimica Acta*, ACA 13199, 1-12 (1989-2).
- [89] NORWOOD, D.L., JOHNSON, J.D., CHRISTMAN, R.F., MILLINGTON, D.S., Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH, *Water Chlorination: Environmental Impact and Health effects*, Ed. By Jolley R.L. et al., *Ann Arbor Science*, vol. 4, Chap. 13, 191-200 (1983).
- [90] OLIVIER, B.G., THURMAN, E.M., Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential, *Water chlorination: Environmental Impact and Health effects*, Ed. By Jolley R.L. et al., *Ann Arbor Science*, Vol. 4, Chap. 16, 231-241 (1983).
- [91] LEGUBE, B., CROUÉ, J.P., DORE, M., Chlorination of humic substances in aqueous solution : yields of volatile and major non-volatile halides, *The Science of Total Environment*, 47, 217-222 (1985).
- [92] DE LAAT, J., MERLET, N., DORE, M., Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes, *Water Research*, 16, 1437-1450 (1982).
- [93] CROUÉ, J.P., Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eau de surface, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, France (1987).
- [94] THORNTON-MANNING, J.R., SEELY, J.C., PEGRAM, R.A., Toxicity of bromodichloromethane in female rats and mice after repeated oral dosing, *Toxicology*, 94, 72-82 (1994).
- [95] RECKHOW, D.A., Organic halide formation and the use of pre-ozonation and alum coagulation to control halide precursors, *Ph.D Thesis*, Department of Environmental Sciences and Engineering, Chapel Hill, N.C. (1984).
- [96] MILLER, J.W., UDEN, P.C., Characterization of non volatile aqueous chlorination products of humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 17 (3), 150-157 (1983).
- [97] CHRISTMAN, R.F., NORWOOD, D.L., MILLINGTON, D.S., JOHNSON, J.D., Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 625-628 (1983).
- [98] DE LEER, E.W.B., ERKELENS, C., DE GALAN, L., The influence of organic nitrogen compounds on the production of organochlorine compounds in the chlorination of humic material: Water chlorination, *Environmental Impact and Health effects*, Ed. By Jolley R.L. et al., *Ann Arbor Science*, 6, 763-781 (1990).
- [99] GRULOIS, P., MATEJKA, G., PARINET, B., Les précurseurs de THM dans les eaux de surface du Togo : cas des substances extraites des eaux de retenue de Notse ; *Environ. Technol. Letters*, 10, 221-230 (1989).
- [100] HEREIKI, L., Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, France (1993).
- [101] AOUABED, A., BOUGUERRA, S., BEN AÏM, R., HADJ BOUSSAAD, D.E., Natural organic matter from surface water (Ghrib, Algeria) ; Extraction-Characterization-Coagulation, 2<sup>nd</sup> European Meeting on Environmental Chemistry, Dijon, France, 12-15 Dec. (2001).
- [102] BELIN, C., CROUÉ, J.P., LAMOTTE, M., DEGUIN, A., LEGUBE, B., Characterization of natural organic matter using fluorescence spectroscopy, *Natural Organic Matter Workshop*, 9, 1-5, Poitier, France, 18-19 Sep.(1996).
- [103] CROUÉ, J.P., VIOLLEAU, D., BODAIRE, C. AND LEGUBE, B., Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin, *Proceedings of International Conference IAWQ-IWSA on removal of humic substances from water*, Ed. By Hallvard Ødegaard, Trondheim, Norway, 24-26 June (1999).

- [104] HARRINGTON, G.W., BRUCHET, A., RYBACKI, D., SINGER, P., Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine, *Water disinfection and natural organic matter, Environmental Impact and Health effects*, Vol. 10, 138-158 (1996).
- [105] AOUABED, A., BEN AÏM, R. AND HADJ-BOUSSAAD, D.E., Extraction and characterization of organic matter from surface waters (reservoir of Keddara in Algeria), *Environmental Technology*, Vol. 22, pp. 597-606 (2001).
- [106] O'MELIA, C.R., Coagulation and sedimentation in lakes, reservoirs and water treatment plants, *Wat. Sci. Tech.*, 37 (2), 129-135 (1998).
- [107] BUFFLE, J. and DELADOEY, P., Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters, II. Comparison of the properties of water of various origins and their annual trend, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 44(2), 363-391 (1982).
- [108] BUFFLE, J., Complexation Reactions in aquatic Systems, *Ellis Horwood*, Chichester (1988).
- [109] DAVISON, W., HEANEY, S.I., TALLING, J.F. AND RIGG, E., Seasonal transformations and movements of iron in a productive English lake with deep-water anoxia, *Schweiz. Z. Hydrol.*, 42, 196-224 (1980).
- [110] FEISSINGER, F., La coagulation : errements anciens et les connaissances nouvelles, *Techniques des sciences municipales de l'eau*, Avril, 147-161 (1976).
- [111] DESJARDINS, R., Le traitement des eaux, *Ed. de l'Ecole polytechnique de Montréal*, 33-56 (1989).
- [112] DEMPSEY, B.A., GANHO, R.M. and O'MELIA, C.R., The coagulation of humic substances by means of aluminium salts, *Journal of American Water Works Association*, 76, N°4, 141-150 (1984).
- [113] JEKEL, M.R., Interaction of humic acids and aluminium salts in the flocculation process, *Water Research*, 20 (12), 1535-1542 (1986).
- [114] LEFEBVRE, E.L. et LEGUBE, B., Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Water Research*, 24, 5, 591-606 (1990).
- [115] EDZWALD, J.K., Coagulation concept for removal of total organic carbon, *Water Quality Technology Conference, San Francisco, CA, USA, American Water Works Association (AWWA)*, 1994
- [116] NARKIS, N. and REBHUN, M., Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants, *Journal of American Water Works Association*, 6, 325-328 (1977).
- [117] TAMBO, N. and KAMEI, T., Evaluation of extend of humic-substance removal by coagulation aquatic humic substances, Influence on fate and treatment of pollutants. *Suffet, I.N. and Mac Carthy, P. (Eds), Am.Chem.Soc.*, Washington, 453-471 (1989).
- [118] DEMPSEY, B.A., Reactions between fulvic acid and aluminum : effet on the coagulation process. Aquatic humic substances : Influence on fate and treatment of pollution, *Suffet, I.N. and Mac Carthy, P. (Eds), Am.Chem. Soc.*, Washington, 409-423 (1989).
- [119] VAN BENSCHOTEN, J.E. and EDZWALD, J.K., Chemical aspects of coagulation using aluminium salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Water Research*, 24, 1519-1526 (1990).
- [120] TAMBO, N., KAMEI, T., Coagulation and flocculation on water quality matrix; *Water Sci.Tech.*, 37 (10), 31-41 (1998).
- [121] SEMMENS, M.J., AYERS, K., Removal by coagulation of trace organics from Mississippi river water, *Journal of American Water Works Association*, 5, 79-84, (1985).

- [122] RANDTKE, S.J., JEPSEN, C. P., Chemical pre-treatment for activated carbon adsorption, *Journal of American Water Works Association*, 73 (8), 411 (1981).
- [123] CROZES, G., WHITE, P., Enhanced coagulation: its effect on MON removal and chemical costs, coagulation pH, *Journal of American Water Works Association*, 85 (1), 78-89 (1995).
- [124] JIANG, J.Q., GRAHAM, N.J.D., Enhanced Coagulation using Al/Fe(III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM, *Environment Technology*, 17, 937-950 (1996).
- [125] GRAY, K.A., YAO, C., Inorganic metal polymers: preparation and characterization: *Journal of American Water Works Association*, 4, 136-146 (1995).
- [126] DEMPSEY, B.A., SHEU, H., Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspension, *Journal of American Water Works Association*, 3, 74-80, (1985).
- [127] RECKHOW, D.A., Organic holide formation and the use of pre-ozonation and alum coagulation to control organic holide precursors, *PhD Thesis*, Department of Environmental Sciences and Engineering, CHAPEL Hill (N.C), USA, 1984.
- [128] GLASER, H.T., EDZWALD, J.K., Coagulation and direct filtration of humic substances with polyethelenimine, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 299-305 (1979).
- [129] HUNDT, T.R. and O'MELIA, C.R., Aluminum-fulvic acid interactions : mechanisms and applications, *Journal of American Water Works Association*, 80, N°4, 176-186, (1988).
- [130] BABCOCK, D.B, SINGER, P.C., Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *Journal of American Water Works Association*, 149-152 (1979).
- [131] VIK, J.E., CARLSON, D.A., EIKUM, A.S., GJESSING, E.T., Removing aquatic humus from Norwegian lakes, *Journal of American Water Works Association*, 77, N°3, 58-66 (1985).
- [132] HALL, E.S., PACKMAM, R.F., *Journal of American Water Works Association*, 57, 1149 (1965).
- [133] AMIRTHARAJAH, A., DENNETT, K.E AND STUDSTILL, A., Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors, *Wat.Sci.Tech.*, 27, N°11, 113-121 (1993).
- [134] EDZWALD, J.K., Coagulation in drinking water treatment : particles, organics and coagulants, *Wat.Sci.Technol.*, 27,21-35 (1993).
- [135] KAVANAUGH, M.C., Modified coagulation for improved removal of trihalomethane precursors, *Journal of American Water Works Association*, 613-620 (1978).
- [136] COLLINS, M.R., AMY, G.L., STEELINK, C., Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter, Implications for removal during water treatment, *Environ.Sci.Technol.*, 20, 1028-1032 (1986).
- [137] RANI, M., Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferrique en milieu aqueux : étude du mécanisme et comparaison avec l'adsorption sur oxyde métallique, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers (1994).
- [138] TIPPING, E., Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances, *Environmental Science and Technology*, 27 (3), 520-529 (1993).
- [139] DOWBIGGIN, W.B., SINGER, P.C., effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization, 81(6), 77-85 (1989).
- [140] VAN BESCHOTEN, J.E., JENSEN, J.N., Effects of temperature and pH on residual aluminum in alkaline treated waters, *J. Environ.Eng.*, 120, 543-559 (1994).

- [141] KUSUDA, T., KOGA, K., YOROZU, H., AWAYA, Density and settling velocity of flocs, *Memoirs of the faculty of engineering, Kyushu University*, Vol. 41, N° 3, p. 269-280 (1981).
- [142] LAGVANKAR, A.L., GEMMEL, R.S., A size density relationship for flocs, *Journal of American Water Works Association*, Vol. 60, N°9, 1040-1046 (1968).
- [143] GORCZYCA, B., GANCZARCZYK, J., Image analysis of alum coagulated mineral suspensions, *Environmental Technology*, Vol. 17, 1361-1369 (1996).
- [144] MASTUMOTO, K., MORI, Y., Settling velocity of floc: new measurement method of floc density, *Journal of chemical engineering of Japan*, Vol. 8, N°2, 143-147 (1975).
- [145] FRANÇOIS, R.J., Strength of Aluminium Hydroxide Flocs: *Water Research*, 19, 1249-1254 (1987)
- [146] Le BELL, J.C., Determination of flocs sizes in Kaolin suspensions dispersed by sodium lignosulphonates, *Colloids and surfaces*, 5, 285-299 (1982).
- [147] LEENTVAAR, J., REBHUM, M., Strength of ferric hydroxides flocs, *Water research*, Vol. 17, N°8, 895-902 (1983).
- [148] TAMBO, N., WATANABE, Y., Physical characteristics of flocs. I : the floc density function and aluminum floc, *Water research*, 13, 895-902 (1979).
- [149] LEE, D.J., CHEN, G.W., LIAO, Y.C., HSIEH, C.C., On the free-settling test for estimating activated sludge floc density, *Water research*, 30, 541 (1996).
- [150] JOHNSON, C.P., LI X., LOGAN, B.E, Settling Velocities of Fractal Aggregates, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (6), 1911-1918 (1996).
- [151] CHAKRABORTI, R.K., ATKINSON, J. F., VAN BENSCHOTEN, J. E., Characterization of alum floc by image analysis, *Environ. Sci. Technol*, 34, 3969-3976 (2000).
- [152] ADACHI, Y., TANAKA, Y., Settling velocity of an aluminium- kaolinite floc, *Water Research*, 31, 3, 449-454 (1997).
- [153] JANZEN, J., Stereological functions for estimating surface areas and volumes of random flocs, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 69, N°3, 479-485 (1979).
- [154] MANDELBROT, B.B., Les objets fractals : forme et dimension, *Edition Flammarion* (1975).
- [155] VOLD, M.J., Computer simulation of floc formation in a colloidal suspension, *Journal of colloid science*, N°18, 684-695 (1963).
- [156] POIRIER, J.E., FEISSINGER, F., Relation entre la taille et la densité des flocons formés lors d'un traitement de coagulation-floculation par le polychlorure basique d'aluminium, *Techniques et Sciences Municipales*, Vol. 75, N°3, 116-119 (1980).
- [157] GIBBS, R.J., Floc breakage during HIAC light-blocking analysis, *Environ. Sci. Technol.*, (16), 298-299 (1982).
- [158] THILL, A., WAGNER, M., BOTTERO, J.Y., Confocal Scanning Laser Microscopy as a Tool for the Determination of 3D Floc Structure, *Journal of colloid and interface science*, 220, 465-467 (1999).
- [159] HANNAH, S.A., COHEN, J.M., ROBECK, G. G., Measurement of strength by particle counting, *Journal of American Water Works Association*, 843-857 (July 1967).
- [160] TREWEEK, G. P., MORGAN, J.J., Size distributions of flocculated particles : application of electronic particles counters, *Environmental science and technology*, Vol. 11, N°7, 707-714 (1977).
- [161] WEINER, B.B., Particle and droplet sizing using Fraunhofer diffraction, in *Modern Methods of particle Size Analysis*, Barth H.G. Editor, Wiley & sons Publisher (1984).

- [162] VILGÉ-RITTER, A., ROSE, J., MASION, A., BOTTERO, J.Y., LAINÉ, J.M., Chemistry and structure of aggregates with Fe-salts and natural organic matter, *Colloids and Surfaces*, 147, 297-308 (1999).
- [163] SCHROEPFER, G.J., JONHSON, A.S., ZIEMKE, N.R., Effect of various factory of hydraulic separation in the anaerobic contact process, *Sanitary engineering Report 101S*, Univ. Minnesota, Minneapolis, USA (1955).
- [164] MEÜLLER, J. A., MORAND, J., BOYLE, W.C., Floc sizing techniques, *Applied Microbiology*, Vol. 15, 125-134 (1967).
- [165] FRANCESCHI, M., Contribution a l'étude des mécanismes de coagulation-floculation : Modélisation de la phase de floculation, étude de la morphologie des agrégats formés, *Thèse de Doctorat*, l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France (1991).
- [166] LEONI, N., Amélioration du traitement de clarification contribution a l'étude des mécanismes de coagulation d'eaux douces et peu turbides par le Fer (III) et d'un procédé de floculation lestée, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (1996).
- [167] KELLIL, A., Caractéristiques morphologiques des particules floculées : influence des conditions hydrodynamiques de formation, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (1989).
- [168] MEAKIN, P., Diffusion limited aggregation in three dimensions : results from a new cluster-cluster aggregation model, *Journal of colloid and interface Sciences*, Vol. 28, 249-331 (1988).
- [169] AUBERT, C., TCHOUBAR, D., JULIEN, R., X-ray scattering functions of fractal structures: comparison between simulations and experiments, *Journal de physique*, 47, 1843-1847 (1986).
- [170] GANCZARCZYK, J., Microbial aggregates in wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 30 (8), 87-95 (1994).
- [171] ASNAGHI, D., Coagulation kinetics and aggregate morphology in the intermediate regimes between diffusion-limited and reaction-limited cluster aggregation, *Physical review A*, 45 (2), 1018-1023 (1992).
- [172] LIN, M.Y., LINDSAY, H.M., WEITZ, R.C., BALL, R.C., KLEIN, R., MEAKIN, P., Universality in colloid aggregation, *nature*, 339, 360-362 (1989).
- [173] MEAKIN, P., The effects of restructuring on the geometry of clusters formed by diffusion-limited, ballistic, and reaction-limited cluster aggregation., *J. Colloid Interface Sci.*, 89(1), 246-250 (1988).
- [174] KIM, S.G., BROCK, J.R., Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 116 (2), 431-443 (1987).
- [175] BUSHELL, G.C., YAN, Y.D., WOODFIELD, D., RAPER, J., AMAL, R., On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates, *Advances in colloid and Interface science*, 95(1), 1-50 (2002).
- [176] GUINIER, A., *Ann. Phys.*, 12, 161 (1939).
- [177] LAMBERT, S., Étude granulométrique d'agrégats par diffraction optique : simulation et expérimentation, *Thèse de doctorat*, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, France (1997).
- [178] VILGE-RITTER, A., Analyse et interactions spécifiques entre la MON et les ions Al et Fe. *Thèse de doctorat*, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, France (1999).

- [179] LARTIGES, B.S., Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium : Relations entre phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floes, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (1994).
- [180] KIM, S.H., MOON, B.H., LEE, H.I., Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation, *Microchemical Journal*, 68(2-3), 197-203 (2001).
- [181] WAITE, T.D., Measurement and implication of floc structure in water and wastewater treatment, *Colloids and surfaces*, 151(1-2), 27-41(1999).
- [182] JUNG, S.J., AMAL, R., RAPER, J.A., Monitoring effects of shearing on floc structure using small-angle light scattering, *Powder Technology*, 88, 51-54 (1996).
- [183] BACHE, D.H., RASOOL, E., MOFFAT, D., MCGILLIGAN, F.J., On the strength and character of alumino-humic floes, *Conference Proceedings IAWQ-IWSA on removal of humic substances from water*, Trondheim, Norway, 89-96 (1999).
- [184] ARATANI, T., TATSUYA, F., MORIKAWA, T., MIYANAMI, R., Evaluation of floc from by fractal dimension, *Kagaku Kogaku Ronbunsho*, 14, 3 (1988).
- [185] JIANG, S., Étude de l'élimination de l'acide fulvique par coagulation-floculation ou filtration de contact, *Thèse de Doctorat*, Université de Technologie de Compiègne, 1995.
- [186] CAMP, T. R., STEIN, P.C., Velocity gradients and internal work in fluid motion, *Boston Soc. Civ. Engrs.*, Vol.30, pp. 219-237 (1943).
- [187] BABA, K., YODA, M., ICHIKA, H., OSUMI, A., A floc monitoring system with image processing for water purification plants, *Wat. Supply*, Vol. 6, 323-327 (1988).
- [188] GREGORY, J., Density of particle aggregates, *Wat. Sci. Tech.*, (36) 4, 1-13 (1997).
- [189] LI, D-H., GANCZARCZYK, J., Fractal geometry of particle aggregated in water and wastewater treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1385-1389 (1989).
- [190] THILL, A., Agrégation des particules : structure dynamique et simulation. Application au cas d'un écoulement stratifié (Estuaire du Rhône), *Thèse de doctorat*, Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, France (1999).
- [191] BOLLER, M., BLASER, S., Particles under stress, *Wat. Sci. Tech.*, 37(10), 9-29 (1998).
- [192] WEN PO CHENG, FUNG HWA CHI, A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using fluorescence-quenching method, *Water Reseach*, 36 (18), 4583-4591 (2002).
- [193] EDZWALD, J.K., TOBIASON, J.E., Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view, *Conference Proceedings IAWQ-IWSA, Removal of Humic Substances from Water*, Trondheim, Norway, 73-80 (1999).

## **ANNEXE BII**

**ANNEXE BII**

Programme 1. Programme en C++ pour le traitement des images obtenues en phase d'acquisition

```
/* V5 Script V5.1 */
```

```
/* script1
```

```
  Title:untitled
```

```
  Date:Tue Mar 23 11:19:25 1999
```

```
  Author:  Ali
```

```
  Comment: Analyse dimensionnelle des floccs
```

```
*/
```

```
SCRIPT script1 {
```

```
  date      "= ""Tue Mar 23 11:19:25 1999"";"
```

```
  author    ali
```

```
  title     "= "" Analyse dimensionnelle des floccs"";"
```

```
  comment   "= ""None"";"
```

```
  functions "= {""Function1""};"
```

```
/* variables used in this script: */
```

```
" stopped = 1;"
```

```
case:
```

```
/* ----- function Function1 ----- */
```

```
Function1:
```

```
{
```

```
  "iprocess();"

```

```
  " input=""",
```

```
  " ImageManager.DISPLAY_OBJECT("""),
```

```
  " visilog.MAIN_FILER_OPEN(IMAGE_DATA);    /** Load image from disk */"
```

```
  " while (input == "") {"
```

```
    " input=ImageManager.AUTO_INPUT_IMA(0, ""),"
```

```
  }
```

```
" visilog.MIP_DISPLAY(input); /** Display image il */"
```

```
" Tophat(input,4,1, ""ima1"");"
```

```
/** Tophat */
```

```
" hole_fill(""ima1"", ""ima2"");"
```

```
/** hole_fill */
```

```
" border_kill(""ima2"", ""ima3"");"
```

```
/** border_kill */
```

```
" erode(""ima3"", "", ""ima4"");"
```

```
/** erode */
```

```
" reconstruct("ima1","ima4","ima5");"                /** reconstruct */
" hole_fill("ima5","ima6");"
" RmShowMessage("couper les flocs non exploitables"); /** Display a popup window */
" stopped = 1;"    /** stop execution */                /** couper les flocs non exploitables */
" P_image.MIP_VIEWFULL();"                            /** Display image in full
window mode */
" visilog.MIP_DISPLAY(input);"                        /** Display an image */
" P_image.IO_LOAD_IMA("ima6");"                      /** Load the binary/label
image in the image overlay */
" RmShowMessage("verifier que les flocs sont exploitables"); /** Display a popup
window */
" stopped = 2;"    /** stop execution */                /** vérification de la sélection */
" P_image.IO_CLEAR();"                               /** Clear the image graphic
overlay */
" visilog.MIP_DISPLAY("ima6"); "
" self.SCRIPT_GET_VALUE({{"test","Voulez vous recouper (oui=0/non=1) ?",0},});"
  /** user input */

" label("ima6","ima7");"                             /** label */
" RmShowMessage("choisissez l'echelle de calibration"); /** Display a popup window */
" W_calib.GUI_POPUP();"                               /**ouverture de la calibration*/
" stopped = 3;"    /** stop execution */
" analyze("ima7","none","adjust","none",1,"a1");"    /** analyze */
" RmSendMessage("visilog",TOP_SET_STATE,0,"Analysis"); /** Starts
the package and Pop Up */;"
"};"
```

## ANNEXE BII

Tableau 1. : Résultats des expériences d'analyse d'image pour les acides fulviques naturels (Keddara).

Numéro de floes	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
01	9,12	9,63	0,2	0,50	5,64	0,08
02	3,91	11,38	0,53	0,82	6,46	0,16
03	10,59	13	1,19	1,23	9,98	0,15
04	7,73	7,37	0,22	0,53	4,04	0,17
05	8,46	7,92	0,55	0,84	6,5	0,16
06	5,19	9,48	1,47	1,37	11,28	0,15
07	5,37	14,98	0,62	0,89	8,48	0,11
08	6,97	6,3	0,32	0,64	5,81	0,12
09	7,7	6,55	0,19	0,49	4,32	0,13
10	8,53	6,91	0,45	0,76	8,72	0,07
11	5,14	8,66	1,38	1,33	15,18	0,08
12	5,46	14,53	0,64	0,90	8,21	0,12
13	3,56	4	0,21	0,52	3,89	0,17
14	5,11	12,07	0,92	1,08	8,92	0,15
15	3,61	3,89	0,23	0,54	5,47	0,10
16	7,21	3,01	0,98	1,12	9,78	0,13
17	5,01	13,1	1,22	1,25	8,53	0,21
18	7,75	13,13	0,2	0,50	2,9	0,30
19	8,26	14,09	0,26	0,58	4,71	0,15
20	7,32	3,79	0,88	1,06	10,32	0,10
21	7,88	13,26	0,18	0,48	3,15	0,23
22	5,03	13,86	1,24	1,26	8,87	0,20
23	8	14,7	0,26	0,58	4,42	0,17
24	15,34	4,02	0,63	0,90	7,19	0,15
25	4,83	11,58	1,16	1,22	7,72	0,24
26	8,54	12,62	0,52	0,81	9,1	0,08
27	14,81	5,26	0,69	0,94	7,75	0,14
28	4,9	12,3	1,37	1,32	10,49	0,16
29	8,38	12,88	0,69	0,94	10,57	0,08
30	10,38	5,52	1,37	1,32	4,75	0,76
31	4,45	7,22	0,69	0,94	11,48	0,07
32	10,42	9,66	0,21	0,52	4,24	0,15
33	7,93	15,6	0,94	1,09	6,51	0,28
34	10,34	5,41	0,19	0,49	4,24	0,13
35	4,35	6,66	0,46	0,77	12,04	0,04
36	10,39	9,2	0,27	0,59	5,39	0,12
37	8,03	14,88	0,4	0,71	5,56	0,16
38	4,02	2,64	0,93	1,09	8,95	0,15
39	11,52	6,46	0,43	0,74	5,54	0,18
40	11,45	12,06	0,29	0,61	5,43	0,12
41	9,47	13,03	0,34	0,66	6,03	0,12

Numéro de floccs	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
42	11,35	12,44	0,24	0,55	5,52	0,10
43	9,53	13,9	0,39	0,70	5,89	0,14
44	13,32	2,73	0,29	0,61	6,05	0,10
45	10,01	11,36	1,07	1,17	9,09	0,16
46	13,29	2,75	0,27	0,59	6,83	0,07
47	10,98	3,26	0,72	0,96	8,01	0,14
48	11,46	9,45	0,33	0,65	5,87	0,12
49	9,19	9,78	0,2	0,50	4,58	0,12
50	9,93	10,97	1,25	1,26	12,8	0,10
51	9,33	12,95	1,34	1,31	12,16	0,11
52	11,45	9,86	0,25	0,56	5,94	0,09
53	9,88	11,89	1,19	1,23	13,66	0,08
54	9,37	13,84	1,25	1,26	12,77	0,10
55	5,37	6,36	1,04	1,15	11,1	0,11
56	3,38	10,06	2,85	1,90	22,68	0,07
57	5,37	11	0,28	0,60	5,34	0,12
58	5,54	12,01	0,59	0,87	9,07	0,09
59	9,65	13,48	1,38	1,33	9,9	0,18
60	5,14	7,44	1,21	1,24	13,26	0,09
61	3,74	11,2	3,08	1,98	19,94	0,10
62	5,51	12,02	0,15	0,44	3,31	0,17
63	5,7	12,82	0,65	0,91	6,76	0,18
64	9,99	13,54	1,43	1,35	12,24	0,12
65	3,72	3,43	1,12	1,19	13,34	0,08
66	2,77	5,01	1,21	1,24	13	0,09
67	15,47	10,74	0,48	0,78	5,34	0,21
68	9,25	10,9	1,36	1,32	13,82	0,09
69	2,93	4,75	0,18	0,48	4,83	0,10
70	2,72	6,15	1,18	1,23	9,58	0,16
71	15,92	11,43	0,54	0,83	5,82	0,20
72	9,5	11,45	1,24	1,26	16,78	0,06
73	15,08	13,24	0,31	0,63	6,15	0,10
74	4,38	0,84	1,3	1,29	14,32	0,08
75	2,72	3,05	0,77	0,99	8,01	0,15
76	8,86	9,81	1,2	1,24	14,68	0,07
77	3,72	2,83	0,96	1,11	12,67	0,08
78	2,45	4,6	0,9	1,07	8,67	0,15
79	9,32	8,31	0,28	0,60	5,13	0,13
80	10,62	11,51	1,43	1,35	10,97	0,15
81	8,67	11,84	0,22	0,53	5,14	0,10
82	8,71	1,07	0,16	0,45	2,39	0,35
83	3,86	10,49	0,57	0,85	7,45	0,13
84	10,6	10,8	1,3	1,29	11,69	0,12

Tableau 2. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes des acides fulviques naturels pH=7 (Keddara)

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	0,34	0,17	27,00	0,32	0,00	22,04
0,34	0,68	0,51	17,00	0,20	0,26	24,73
0,68	1,03	0,86	12,00	0,14	0,56	16,52
1,03	1,37	1,20	19,00	0,23	0,75	9,67
1,37	1,71	1,54	7,00	0,08	0,87	5,31
1,71	2,05	1,88	0,00	0,00	0,93	2,81
2,05	2,40	2,22	0,00	0,00	0,97	1,45
2,40	2,74	2,57	0,00	0,00	0,98	0,74
2,74	3,08	2,91	2,00	0,02	0,99	0,37
<b>Somme</b>			84,00	1,00	1,00	
moyenne	0,75	$\alpha$	1,71			
Ecart type	0,37	$\beta$	0,44			

Tableau 3. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des périmètres des floes des acides fulviques naturels pH=7 (Keddara)

Classes des périmètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	2,52	1,26	1,00	0,01	0,00	1,52
2,52	5,04	3,78	13,00	0,08	0,02	13,45
5,04	7,56	6,30	26,00	0,15	0,13	23,17
7,56	10,08	8,82	19,00	0,11	0,45	20,67
10,08	12,60	11,34	11,00	0,06	0,70	13,17
12,60	15,12	13,86	10,00	0,06	0,85	6,85
15,12	17,64	16,38	2,00	0,01	0,94	3,12
17,64	20,16	18,90	1,00	0,01	0,98	1,29
20,16	22,68	21,42	1,00	0,01	0,99	0,49
<b>Somme</b>			84,00	1,00	1,00	
moyenne	8,55	$\alpha$	4,93			
Ecart type	3,35	$\beta$	1,73			

Tableau 4. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des diamètres équivalents des floes des acides fulviques naturels pH=7 (Keddara)

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	0,22	0,11	0,00	0,00	0,00	0,07
0,22	0,44	0,33	0,00	0,00	0,00	3,36
0,44	0,66	0,55	27,00	0,16	0,04	14,67
0,66	0,88	0,77	13,00	0,08	0,22	22,76
0,88	1,10	0,99	14,00	0,08	0,49	20,15
1,10	1,32	1,21	20,00	0,12	0,73	12,62
1,32	1,54	1,43	8,00	0,05	0,88	6,27
1,54	1,76	1,65	0,00	0,00	0,95	2,64
1,76	1,98	1,87	2,00	0,01	0,98	0,98
					0,99	
<b>Somme</b>			84,00	1,00		
moyenne	0,93	$\alpha$	7,86			
Ecart type	0,34	$\beta$	0,12			

Tableau 5. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des facteurs de formes des floes des acides fulviques naturels pH=7 (Keddara)

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi log normale	Effectifs théoriques
0,00	0,08	0,04	7,00	0,08	0,00	13,10
0,08	0,17	0,13	60,00	0,71	0,16	45,55
0,17	0,25	0,21	13,00	0,15	0,70	18,50
0,25	0,34	0,30	2,00	0,02	0,92	4,82
0,34	0,42	0,38	1,00	0,01	0,98	1,21
0,42	0,51	0,46	0,00	0,00	0,99	0,32
0,51	0,59	0,55	0,00	0,00	1,00	0,09
0,59	0,68	0,63	0,00	0,00	1,00	0,03
0,68	0,76	0,72	1,00	0,01	1,00	0,01
					1,00	
<b>Somme</b>			84,00	1,00		
Moyenne des log			-2,02			
Ecart type des log			0,45			

Tableau 6. : Résultats des expériences d'analyse d'image pour les acides hydrophiles naturels (Keddara).

Numéro de flocs	Cordonnée (X) mesurée (mm)	Cordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
01	6,715	5,28	0,646	0,91	10,32	0,08
02	8,679	8,398	0,114	0,38	3,71	0,10
03	5,725	11,595	0,869	1,05	7,32	0,20
04	12,639	12,787	0,225	0,54	5,77	0,08
05	6,6	4,785	0,733	0,97	9,38	0,10
06	8,679	7,837	0,111	0,38	3,82	0,10
07	5,626	11,253	0,968	1,11	8,95	0,15
08	3,415	3,646	0,335	0,65	5,82	0,12
09	9,388	4,801	0,424	0,73	7,67	0,09
10	2,689	8,398	0,326	0,64	7,55	0,07
11	6,814	9,982	0,44	0,75	8,16	0,08
12	8,778	13,068	0,263	0,58	3,54	0,26
13	3,432	3,118	0,356	0,67	6,81	0,10
14	9,372	3,91	0,432	0,74	7,68	0,09
15	13,084	4,224	0,514	0,81	9,14	0,08
16	6,682	9,537	0,634	0,90	10,16	0,08
17	8,712	12,523	0,264	0,58	4,76	0,15
18	4,141	9,487	0,86	1,05	10,24	0,10
19	13,035	14,074	1,3	1,29	14,52	0,08
20	6,204	2,574	0,264	0,58	5,31	0,12
21	6,517	8,299	0,218	0,53	3,87	0,18
22	4,092	8,497	0,669	0,92	10,49	0,08
23	6,204	1,831	0,243	0,56	5,46	0,10
24	3,943	7,804	0,707	0,95	9,22	0,10
25	12,358	10,642	0,415	0,73	8,18	0,08
26	9,817	13,216	1,071	1,17	11,07	0,11
27	12,177	15,097	0,514	0,81	8,51	0,09
28	6,187	1,386	0,22	0,53	5,14	0,10
29	3,861	7,342	0,53	0,82	8,41	0,09
30	2,904	9,471	0,33	0,65	5,75	0,13
31	9,784	12,573	0,9	1,07	10,6	0,10
32	12,127	14,173	0,45	0,76	8,81	0,07
33	4,075	6,319	0,27	0,59	4,65	0,16
34	3,155	9,124	0,21	0,52	3,76	0,19
35	9,471	9,504	0,81	1,02	8,79	0,13
36	3,729	5,56	0,27	0,59	4,6	0,16
37	3,102	8,893	0,209	0,52	4,48	0,13
38	3,333	0,742	0,35	0,67	6,13	0,12
39	9,009	5,164	0,85	1,04	8,36	0,15
40	6,072	7,656	0,8	1,01	10,79	0,09
41	8,184	9,619	0,2	0,50	4,24	0,14
42	10,609	13,695	0,95	1,10	10,34	0,11
43	10,263	14,52	0,37	0,69	5,31	0,16

Numéro de floes	Cordonnée (X) mesurée (mm)	Cordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
44	3,349	0,33	0,44	0,75	7,57	0,10
45	8,943	4,207	1,06	1,16	10,03	0,13
46	6,055	7,194	0,9	1,07	10,31	0,11
47	7,986	9,108	0,17	0,47	3,25	0,20
48	10,56	12,325	1,71	1,48	17,37	0,07
49	6,187	13,48	1,13	1,20	12,22	0,10
50	11,649	14,883	1,45	1,36	9,73	0,19
51	11,583	13,876	1,58	1,42	11,31	0,16
52	12,952	7,887	1,13	1,20	9,33	0,16
53	12,358	11,484	0,77	0,99	7,24	0,18
54	9,157	14,47	1,38	1,33	10,31	0,16
55	13,183	6,616	0,55	0,84	9,19	0,08
56	5,742	9,999	0,46	0,77	8,46	0,08
57	12,507	10,18	0,42	0,73	7,72	0,09
58	9,009	12,771	1,27	1,27	11,51	0,12
59	12,8553	15,114	0,97	1,11	7,9	0,20
60	13,55	5,478	0,23	0,54	5,35	0,10
61	8,728	11,187	0,97	1,11	10,39	0,11
62	12,952	13,695	0,84	1,03	8,74	0,14
63	11,269	8,893	0,19	0,49	3,64	0,18
64	8,596	9,636	1,31	1,29	13,08	0,10
65	13,15	12,177	1,07	1,17	10,23	0,13
66	13,328	6,22	0,87	1,05	10,84	0,09
67	14,899	7,854	1,07	1,17	13,36	0,08
68	4,851	13,942	0,502	0,80	7,22	0,12
69	15,328	2,904	0,27	0,59	4,42	0,17
70	15,873	4,9	0,53	0,82	9,37	0,08
71	4,834	13,695	0,44	0,75	7,95	0,09

Tableau 9. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des diamètres  
des floes de l'acide hydrophile naturel pH=7 (Keddara)

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	0,19	0,09	0,00	0,00	0,00	0,01
0,19	0,37	0,28	0,00	0,00	0,00	1,05
0,37	0,56	0,46	11,00	0,15	0,01	7,82
0,56	0,74	0,65	16,00	0,23	0,13	17,07
0,74	0,93	0,83	15,00	0,21	0,37	18,88
0,93	1,11	1,02	13,00	0,18	0,63	13,66
1,11	1,30	1,20	12,00	0,17	0,82	7,41
1,30	1,48	1,39	4,00	0,06	0,93	3,27
<b>Somme</b>			71,00	1,00	0,97	
moyenne	0,86	$\alpha$	9,56			
Ecart type	0,27	$\beta$	0,09			

Tableau 10. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des facteurs  
de forme des floes de l'acide hydrophile naturel pH=7 (Keddara)

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06
0,03	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	3,54
0,07	0,10	0,08	23,00	0,32	0,05	16,06
0,10	0,13	0,11	22,00	0,31	0,28	22,46
0,13	0,16	0,15	10,00	0,14	0,59	16,47
0,16	0,20	0,18	12,00	0,17	0,83	8,10
0,20	0,23	0,21	3,00	0,04	0,94	3,04
0,23	0,26	0,24	1,00	0,01	0,98	0,94
<b>Somme</b>			71,00	1,00	1,00	
moyenne	0,12	$\alpha$	8,91			
Ecart type	0,04	$\beta$	0,014			

Tableau 7. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des surfaces des floes de l'acide hydrophile naturel pH=7 (Keddara)

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi log normale	Effectifs théoriques
0,00	0,21	0,11	5,00	0,07	0,01	5,53
0,21	0,43	0,32	22,00	0,31	0,09	19,89
0,43	0,64	0,53	13,00	0,18	0,37	16,60
0,64	0,86	0,75	9,00	0,13	0,60	10,65
0,86	1,07	0,96	10,00	0,14	0,75	6,49
1,07	1,28	1,18	6,00	0,08	0,84	3,96
1,28	1,50	1,39	4,00	0,06	0,90	2,45
1,50	1,71	1,60	2,00	0,03	0,93	1,55
					0,96	
<b>Somme</b>			71,00	1,00		
Moyenne des log		-0,62				
Ecart type des log		0,68				

Tableau 8. : Histogramme et ajustement suivant la loi normale des périmètres des floes de l'acide hydrophile naturel pH=7 (Keddara)

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	2,17	1,09	0,00	0,00	0,00	1,29
2,17	4,34	3,26	8,00	0,11	0,02	5,57
4,34	6,51	5,43	14,00	0,20	0,10	14,00
6,51	8,69	7,60	17,00	0,24	0,30	20,54
8,69	10,86	9,77	24,00	0,34	0,59	17,59
10,86	13,03	11,94	4,00	0,06	0,83	8,79
13,03	15,20	14,11	3,00	0,04	0,96	2,56
15,20	17,37	16,28	1,00	0,01	0,99	0,43
					1,00	
<b>Somme</b>			71,00	1,00		
Moyenne	3,06					
Ecart type	2,89					

Tableau 11. : Résultats des expériences d'analyse d'image pour l'acide fulvique commercial pH = 5.

Numéro de floés	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
01	3,55	0,62	0,224	0,53	4,36	0,148
02	3,841	0,976	0,056	0,268	1,333	0,396
03	3,55	3,946	0,036	0,215	1,082	0,386
04	3,735	4,395	0,032	0,203	1,122	0,319
05	4,818	5,121	0,026	0,181	1,161	0,242
06	5,913	5,702	0,073	0,305	1,452	0,435
07	3,775	3,9	0,033	0,206	1,452	0,197
08	3,036	1,227	0,21	0,517	3,92	0,172
09	3,484	1,254	0,016	0,145	0,646	0,482
10	3,88	1,359	0,056	0,268	1,716	0,239
11	2,178	3,696	0,098	0,354	2,125	0,273
12	3,59	4,197	0,028	0,191	1,399	0,180
13	3,96	4,659	0,023	0,174	0,91	0,349
14	3,907	0,132	0,041	0,231	1,361	0,278
15	1,333	0,158	0,17	0,466	3,26	0,201
16	2,23	0,633	0,149	0,436	2,824	0,235
17	2,547	0,072	0,025	0,186	1,214	0,213
18	2,534	1,597	0,026	0,183	1,333	0,184
19	1,927	2,085	0,059	0,275	1,821	0,224
20	1,452	2,217	0,021	0,165	0,924	0,309
21	4,369	2,587	0,023	0,173	0,963	0,312
22	2,323	4,369	0,081	0,321	2,191	0,212
23	2,508	4,699	0,007	0,097	0,356	0,694
24	2,336	4,857	0,201	0,505	3,92	0,164
25	1,887	5,557	0,028	0,189	0,858	0,478
26	2,93	5,623	0,017	0,148	0,818	0,319
27	5,174	6,23	0,02	0,161	0,818	0,376
28	4,158	6,362	0,015	0,141	0,712	0,372
29	3,181	6,415	0,025	0,181	0,831	0,455
30	1,828	1,234	0,022	0,169	1,003	0,275
31	2,112	1,439	0,007	0,11	0,489	0,368
32	1,505	1,492	0,004	0,074	0,33	0,462
33	1,828	1,49	0,015	0,141	0,66	0,433
34	2,376	1,538	0,003	0,061	0,257	0,571
35	2,277	1,544	0,04	0,266	1,584	0,200
36	1,538	1,967	0,018	0,152	0,779	0,373
37	1,234	2,726	0,013	0,129	0,693	0,340
38	1,492	2,746	0,019	0,156	0,792	0,381
39	1,933	0,231	0,013	0,132	0,765	0,279
40	1,735	0,349	0,01	0,117	0,613	0,334
41	2,481	0,587	0,01	0,117	0,871	0,166
42	2,382	0,785	0,032	0,202	1,049	0,365
43	1,828	0,825	0,009	0,112	0,646	0,271
44	2,653	0,963	0,038	0,222	1,174	0,346

Numéro de flocs	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
45	1,445	0,99	0,005	0,086	0,481	0,272
46	0,798	1,214	0,015	0,138	0,745	0,340
47	2,673	2,059	0,024	0,177	1,075	0,261
48	2,27	2,296	0,006	0,092	0,528	0,270
49	2,554	2,316	0,004	0,076	0,475	0,223
50	1,986	0,039	0,018	0,151	0,976	0,237
51	2,488	0,336	0,063	0,285	2,58	0,119
52	1,914	0,488	0,003	0,063	0,257	0,571
53	1,986	0,039	0,018	0,151	0,976	0,237
54	2,488	0,336	0,063	0,285	2,58	0,119
55	1,914	0,488	0,003	0,063	0,257	0,571
56	1,815	0,653	0,01	0,011	0,64	0,307
57	2,646	0,706	0,036	0,236	1,155	0,339
58	1,432	0,831	0,005	0,085	0,442	0,322
59	0,706	1,194	0,009	0,108	0,495	0,462
60	2,633	1,867	0,025	0,181	1,069	0,275
61	2,277	2,098	0,006	0,091	0,495	0,308
62	2,56	2,112	0,005	0,081	0,448	0,313
63	1,603	2,138	0,007	0,097	0,62	0,229
64	1,775	2,732	0,004	0,073	0,369	0,369
65	4,158	1,65	0,045	0,239	1,201	0,392
66	5,016	2,006	0,008	0,105	0,422	0,565
67	4,052	2,032	0,046	0,244	1,676	0,206
68	4,752	2,679	0,027	0,186	0,831	0,491
69	3,432	3,841	0,207	0,514	4,448	0,131
70	4,712	4,21	0,025	0,179	0,818	0,470
71	4,118	4,369	0,008	0,102	0,448	0,501
72	4,276	4,646	0,055	0,265	2,389	0,121
73	3,696	5,134	0,028	0,191	0,844	0,494
74	3,154	5,24	0,02	0,163	0,66	0,577
75	4,408	5,715	0,065	0,289	1,65	0,300
76	2,877	5,979	0,057	0,27	1,623	0,272
77	4,276	6,52	0,028	0,191	0,95	0,390
78	4,065	1,716	0,082	0,323	2,653	0,146
79	5,016	1,795	0,009	0,108	0,462	0,530
80	4,725	2,31	0,049	0,25	1,504	0,272
81	3,352	3,26	0,196	0,499	5,464	0,082
82	4,58	3,841	0,058	0,272	1,359	0,395
83	4,342	4,356	0,061	0,286	1,9	0,212
84	3,55	4,765	0,039	0,224	1,029	0,463
85	3,12	4,923	0,021	0,166	0,756	0,462
86	3,313	4,956	0,007	0,098	0,369	0,646
87	4,237	5,187	0,055	0,265	1,425	0,340
88	4,408	5,583	0,017	0,15	0,58	0,635
89	4,263	6,164	0,034	0,209	1,003	0,425
90	5,319	2,085	0,015	0,141	0,699	0,386
91	5,372	2,323	0,105	0,366	2,534	0,205

Numéro de floes	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
92	4,646	2,376	0,046	0,243	1,135	0,449
93	4,237	3,22	0,051	0,255	1,425	0,316
94	3,616	4,092	0,148	0,434	2,349	0,337
95	3,524	4,897	0,142	0,426	2,666	0,251
96	4,21	6,058	0,137	0,418	2,402	0,298
97	5,86	1,676	0,016	0,145	0,62	0,523
98	5,412	1,782	0,125	0,399	3,577	0,123
99	4,25	2,917	0,017	0,15	0,633	0,533
100	3,682	3,88	0,045	0,24	1,463	0,264
101	3,748	4,21	0,016	0,143	0,712	0,397
102	3,564	4,356	0,398	0,397	3,036	0,543
103	4,197	5,438	0,085	0,329	2,56	0,163
104	4,476	1,133	0,007	0,305	1,77	0,028
105	4,892	1,621	0,109	0,373	2,898	0,163
106	5,337	2,037	0,012	0,126	0,502	0,598
107	4,132	2,668	0,024	0,178	0,961	0,327
108	5,81	2,697	0,012	0,126	0,631	0,379
109	4,347	2,74	0,042	0,233	1,205	0,363
110	3,271	2,84	0,048	0,248	1,563	0,247
111	5,05	2,912	0,016	0,143	0,688	0,425
112	3,228	3,357	0,056	0,268	1,477	0,323
113	5,337	3,916	0,048	0,249	1,764	0,194
114	6,47	4,103	0,009	0,109	0,444	0,574
115	4,892	4,989	0,05	0,252	1,535	0,267
116	6,169	4,591	0,018	0,151	0,688	0,478
117	3,127	4,706	0,04	0,226	1,219	0,338
118	6,112	4,749	0,067	0,293	1,75	0,275
119	4,447	1,52	0,059	0,227	1,391	0,383
120	4,892	2,123	0,074	0,308	2,611	0,136
121	5,323	2,367	0,009	0,111	0,43	0,612
122	5,753	3,056	0,011	0,12	0,53	0,492
123	3,228	3,142	0,044	0,238	1,52	0,239
124	4,39	3,156	0,037	0,219	1,133	0,362
125	6,069	3,256	0,093	0,344	2,324	0,216
126	5,021	3,3	0,014	0,134	0,616	0,464
127	3,228	3,658	0,052	0,257	1,65	0,240
128	7,159	4,089	0,012	0,126	0,602	0,416
129	3,228	3,658	0,052	0,275	1,65	0,240
130	7,159	4,089	0,012	0,12	0,602	0,416
131	5,308	4,149	0,052	0,258	1,563	0,267
132	4,95	4,634	0,055	0,265	1,635	0,259
133	3,07	5,05	0,036	0,214	1,133	0,352
134	6,255	5,366	0,05	0,252	1,693	0,219
135	2,494	1,544	0,14	0,361	2,072	0,410
136	6,124	1,584	0,011	0,121	0,528	0,496
137	2,257	1,636	0,021	0,163	0,673	0,583
138	2,085	3,669	0,108	0,372	2,907	0,161

Numéro de floes	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
139	1,293	5,095	0,2	0,507	3,96	0,160
140	5,544	0,303	0,015	0,141	0,646	0,452
141	2,745	1,082	0,047	0,244	2,046	0,141
142	6,098	1,135	0,013	0,133	0,607	0,443
143	2,217	1,24	0,016	0,144	0,646	0,482
144	0,99	1,504	0,037	0,219	1,108	0,379
145	2,112	2,996	0,072	0,304	2,94	0,105
146	1,386	4,672	0,134	0,413	2,877	0,203
147	4,422	0,66	0,018	0,154	0,778	0,374
148	5,715	0,91	0,015	0,142	0,673	0,416
149	3,207	1,61	0,051	0,256	1,544	0,269
150	4,25	2,89	0,016	0,144	0,726	0,381
151	2,497	3,55	0,013	0,133	0,633	0,408
152	2,996	3,973	0,017	0,149	0,62	0,556
153	4,356	4,131	0,45	0,438	3,26	0,532
154	2,653	4,791	0,031	0,201	1,069	0,341
155	4,21	4,989	0,018	0,153	0,646	0,542
156	4,372	5,359	0,017	0,148	0,844	0,300
157	3,181	5,61	0,022	0,17	0,995	0,279
158	4,58	5,966	0,098	0,272	1,412	0,618
159	3,405	6,204	0,024	0,176	0,858	0,410
160	4,21	2,389	0,036	0,215	1,174	0,328
161	5,349	2,408	0,008	0,104	0,409	0,601
162	5,372	3,181	0,013	0,13	0,699	0,334
163	4,263	3,366	0,188	0,489	3,577	0,185
164	4,897	3,696	0,018	0,153	0,726	0,429
165	4,171	4,29	0,035	0,212	1,016	0,426
166	5,266	4,448	0,011	0,121	0,475	0,613
167	5,359	4,712	0,055	0,264	1,782	0,218
168	3,207	5,016	0,045	0,241	1,412	0,284
169	4,29	5,226	0,083	0,325	2,389	0,183
170	3,405	5,755	0,032	0,202	0,95	0,446

Tableau 12. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes de l'acide fulvique commercial pH=5.

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi gamma	Effectifs théoriques
0,000	0,035	0,017	94,000	0,553	0,00	92,61
0,035	0,069	0,052	46,000	0,271	0,54	34,51
0,069	0,104	0,087	10,000	0,059	0,75	18,24
0,104	0,138	0,121	6,000	0,035	0,86	10,22
0,138	0,173	0,156	5,000	0,029	0,92	5,89
0,173	0,208	0,190	5,000	0,029	0,95	3,44
0,208	0,242	0,225	2,000	0,012	0,97	2,04
0,242	0,277	0,260	0,000	0,000	0,98	1,21
0,277	0,312	0,294	0,000	0,000	0,99	0,73
0,312	0,346	0,329	0,000	0,000	0,99	0,44
0,346	0,381	0,363	0,000	0,000	1,00	0,26
0,381	0,415	0,398	1,000	0,006	1,00	0,16
0,415	0,450	0,433	1,000	0,006	1,00	0,10
					1,00	
<b>Somme</b>			170,00	1,00		
moyenne	0,05	$\alpha$	0,696			
Ecart type	0,06	$\beta$	0,073			

Tableau 13. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des périmètres des floes de l'acide fulvique commercial pH= 5.

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi log normale	Effectifs théoriques
0,00	0,42	0,21	9,00	0,05	0,02	11.55
0,42	0,84	0,63	58,00	0,34	0,09	47.33
0,84	1,26	1,05	36,00	0,21	0,36	39.73
1,26	1,68	1,47	27,00	0,16	0,60	25.60
1,68	2,10	1,89	10,00	0,06	0,75	15.64
2,10	2,52	2,31	7,00	0,04	0,84	9.56
2,52	2,94	2,73	12,00	0,07	0,90	5.93
2,94	3,36	3,15	3,00	0,02	0,93	3.76
3,36	3,78	3,57	2,00	0,01	0,95	2.43
3,78	4,20	3,99	3,00	0,02	0,97	1.60
4,20	4,62	4,41	2,00	0,01	0,98	1.08
4,62	5,04	4,83	0,00	0,00	0,98	0.74
5,04	5,46	5,25	1,00	0,01	0,99	0.51
					0,99	
<b>Somme</b>			170,00	1,00		
Moyenne des log		0,06				
Ecart type des log		0,68				

Tableau 14. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des diamètres des floes de l'acide fulvique commercial pH= 5.

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi log normale	Effectifs théoriques
0,00	0,04	0,02	1,00	0,01	0,00	0,25
0,04	0,08	0,06	6,00	0,04	0,00	8,30
0,08	0,12	0,10	23,00	0,14	0,05	24,58
0,12	0,16	0,14	35,00	0,21	0,19	31,49
0,16	0,20	0,18	26,00	0,15	0,38	28,85
0,20	0,24	0,22	22,00	0,13	0,55	22,69
0,24	0,29	0,26	22,00	0,13	0,68	16,54
0,29	0,33	0,31	12,00	0,07	0,78	11,61
0,33	0,37	0,35	5,00	0,03	0,85	8,00
0,37	0,41	0,39	4,00	0,02	0,90	5,47
0,41	0,45	0,43	6,00	0,04	0,93	3,73
0,45	0,49	0,47	1,00	0,01	0,95	2,55
0,49	0,53	0,51	7,00	0,04	0,97	1,76
					0,98	
<b>Somme</b>			170,00	1,00		
Moyenne des log		-1,65				
Ecart type des log		0,52				

Tableau 15. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des facteurs de forme des floes de l'acide fulvique commercial pH=5.

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	Loi gamma	Effectifs théoriques
0,00	0,05	0,03	1,00	0,01	0,00	0,04
0,05	0,11	0,08	2,00	0,01	0,00	1,54
0,11	0,16	0,13	9,00	0,05	0,01	7,99
0,16	0,21	0,19	21,00	0,12	0,06	18,00
0,21	0,27	0,24	20,00	0,12	0,16	25,99
0,27	0,32	0,29	26,00	0,15	0,32	28,57
0,32	0,37	0,35	23,00	0,14	0,48	26,14
0,37	0,43	0,40	23,00	0,14	0,64	20,97
0,43	0,48	0,45	16,00	0,09	0,76	15,23
0,48	0,53	0,51	11,00	0,06	0,85	10,25
0,53	0,59	0,56	10,00	0,06	0,91	6,48
0,59	0,64	0,61	7,00	0,04	0,95	3,90
0,64	0,69	0,67	1,00	0,01	0,97	2,25
					0,98	
<b>Somme</b>			170,00	1,00		
moyenne	0,34	$\alpha$	6,50			
Ecart type	0,134	$\beta$	0,05			

Tableau 16. : Résultats des expériences d'analyse d'image pour l'acide fulvique commercial pH = 7.

Numéro de floccs	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
01	4.19	1.14	2.43	1.76	19.89	0.08
02	2.84	3.53	0.44	0.75	7.53	0.10
03	3.79	4.16	0.02	0.19	0.98	0.26
04	1.39	6.03	0.23	0.55	4.38	0.15
05	2.96	7.51	0.17	0.46	3.5	0.17
06	3.83	5.53	0.11	0.38	3.17	0.14
07	3.024	8.28	0.15	0.44	3.46	0.16
08	7.012	2.97	0.02	0.16	0.79	0.40
09	2.34	5.61	0.19	0.49	5.23	0.09
10	7.77	15.01	0.02	0.17	0.79	0.40
11	0.8	15.34	0.07	0.29	1.81	0.27
12	1.99	17.16	0.14	0.42	2.85	0.22
13	4.9	17.98	0.1	0.37	2.73	0.17
14	4.66	32.5	0.03	0.21	1.12	0.30
15	1.78	37.78	0.05	0.26	1.65	0.23
16	2.67	44.05	1.3	1.28	9.81	0.17
17	4.38	46.53	0.03	0.2	0.92	0.45
18	0.69	79.69	0.02	0.16	0.7	0.51
19	0.28	0.59	0.22	0.53	3.08	0.29
20	2.34	1.36	0.24	0.55	6.18	0.08
21	2.11	1.68	0.06	0.28	1.98	0.19
22	1.12	2.07	0.07	0.3	1.66	0.32
23	2.095	2.07	0.17	0.46	3.21	0.21
24	4.73	2.4	0.08	0.33	2.26	0.20
25	2.62	6.58	1.48	1.37	11.96	0.13
26	2.013	6.36	1.15	1.21	12.14	0.10
27	5.44	1.35	0.1	0.37	2.42	0.21
28	4.38	0.89	0.03	0.22	1.6	0.15
29	1.88	0.94	0.05	0.25	1.2	0.44
30	3.23	1.105	0.12	0.39	3.46	0.13
31	2.87	2.508	0.22	0.53	4.78	0.12
32	4.9	2.871	0.4	0.24	2.06	1.18
33	0.709	3.61	0.33	0.65	4.76	0.18
34	4.3	4.27	0.19	0.49	4.25	0.13
35	6.05	2.8	0.05	0.27	1.78	0.20
36	2.904	4.38	0.26	0.57	4.15	0.19
37	4.7	5.61	0.22	0.53	3.19	0.27
38	3.828	5.8	0.04	0.22	1.02	0.48

Numéro de floes	Coordonnée (X) mesurée (mm)	Coordonnée (Y) mesurée (mm)	Surface mesurée (mm <sup>2</sup> )	Diamètre calculé (mm)	Périmètre mesuré (mm)	Facteur de forme calculé
39	6.814	7.26	0.05	0.26	1.38	0.33
40	0.924	7.27	0.14	0.43	4.43	0.09
41	3.1	5.34	0.05	0.25	1.91	0.17
42	0.55	5.77	0.12	0.39	2.57	0.23
43	4.07	1.53	0.06	0.28	1.89	0.21
44	4.48	3.21	1.48	1.37	14.99	0.08
45	4.71	4.2	0.01	0.14	0.77	0.21
46	0.61	7.96	0.11	0.37	3.15	0.14
47	4.04	7.93	0.09	0.34	2.34	0.21
48	3.54	3.43	0.15	0.44	3.54	0.15
49	3.44	3.92	2.64	1.83	20.2	0.08
50	2.92	3.679	0.32	0.64	6.15	0.11
51	3.34	0.61	0.06	0.28	1.63	0.28
52	6.86	1.69	0.13	0.41	3.31	0.15
53	3.97	2.07	0.61	0.88	7.07	0.15
54	5.24	3.32	0.11	0.37	2.29	0.26
55	0.64	5.49	0.52	0.81	6.28	0.17
56	4.85	1.05	0.05	0.27	1.55	0.26
57	3.48	1.66	0.14	0.43	2.82	0.22
58	5.31	3.18	0.18	0.48	3.38	0.20
59	4.02	3.34	0.8	1	11.45	0.08
60	0.693	6.53	0.56	0.84	6.31	0.18
61	3.762	4.38	0.73	0.96	11.26	0.07
62	3.217	5.75	0.02	0.17	0.92	0.30
63	4.653	5.59	0.09	0.34	2.32	0.21
64	3.99	6.25	0.47	0.78	8	0.09
65	5.412	7.26	0.11	0.38	2.04	0.33
66	5.049	0.445	0.77	0.99	7.45	0.17
67	5.544	0.511	0.19	0.49	3.63	0.18
68	5.23	1.518	0.35	0.67	7.26	0.08
69	1.633	2.887	0.12	0.39	2.44	0.25
70	2.013	4.933	0.74	0.97	10.56	0.08

Tableau 19. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des diamètres équivalents des floccs de l'acide fulvique commercial à pH=7.

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi log normale	Effectifs théoriques
0.00	0.23	0.11	10.00	0.14	0.06	9.47
0.23	0.46	0.34	30.00	0.43	0.19	25.18
0.46	0.69	0.57	15.00	0.21	0.55	14.75
0.69	0.92	0.80	5.00	0.07	0.76	7.55
0.92	1.14	1.03	4.00	0.06	0.87	3.91
1.14	1.37	1.26	4.00	0.06	0.93	2.10
1.37	1.60	1.49	0.00	0.00	0.96	1.17
1.60	1.83	1.72	2.00	0.03	0.97	0.68
					0.98	
<b>Somme</b>			70.00	1.00		
Moyenne des log		-0.87				
Ecart type des log		0.69				

Tableau 20. : histogramme et ajustement suivant la loi log normale des facteurs de forme des floccs de l'acide fulvique commercial pH=7.

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi log normale	Effectifs théoriques
0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.73
0.06	0.13	0.10	15.00	0.21	0.01	13.55
0.13	0.19	0.16	22.00	0.31	0.20	21.83
0.19	0.26	0.22	14.00	0.20	0.52	15.95
0.26	0.32	0.29	10.00	0.14	0.74	8.92
0.32	0.38	0.35	3.00	0.04	0.87	4.53
0.38	0.45	0.41	3.00	0.04	0.94	2.24
0.45	0.51	0.48	3.00	0.04	0.97	1.10
					0.98	
<b>Somme</b>			70.00	1.00		
Moyenne des log		-1.67				
Ecart type des log		0.47				

Tableau 17. : Histogramme et ajustement suivant la loi gamma des surfaces des floes de l'acide fulvique commercial pH=7.

Classes des surfaces		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi gamma	Effectifs théoriques
0.00	0.33	0.17	53.00	0.76	0.00	44.71
0.33	0.66	0.50	7.00	0.10	0.64	12.75
0.66	0.99	0.83	4.00	0.06	0.82	5.99
0.99	1.32	1.16	2.00	0.03	0.91	3.04
1.32	1.65	1.49	2.00	0.03	0.95	1.60
1.65	1.98	1.82	0.00	0.00	0.97	0.86
1.98	2.31	2.15	0.00	0.00	0.98	0.47
2.31	2.64	2.48	2.00	0.03	0.99	0.26
					1.00	
<b>Somme</b>			70.00	1.00		
moyenne	0.37	$\alpha$	0.60			
Ecart type	0.47	$\beta$	0.61			

Tableau 18. : Histogramme et ajustement suivant la loi log normale des périmètres des floes de l'acide fulvique commercial pH=7.

Classes des diamètres		Centre des classes	Effectifs	Fréquences	loi log normale	Effectifs théoriques
0.00	2.53	1.26	29.00	0.41	0.04	26.18
2.53	5.05	3.79	22.00	0.31	0.41	22.25
5.05	7.58	6.31	9.00	0.13	0.73	9.41
7.58	10.10	8.84	2.00	0.03	0.86	4.30
10.10	12.63	11.36	5.00	0.07	0.93	2.15
12.63	15.15	13.89	1.00	0.01	0.96	1.16
15.15	17.68	16.41	0.00	0.00	0.97	0.66
17.68	20.20	18.94	2.00	0.03	0.98	0.40
					0.99	
<b>Somme</b>			70.00	1.00		
Moyenne des log		1.11				
Ecart type des log		0.83				

Tableau 21. : Variation de la vitesse de sédimentation et de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent pour l'acide fulvique naturel.

Vitesse (mm.s <sup>-1</sup> )	Diamètre (mm)	Masse volumique effective (kg.m <sup>-3</sup> )
0.71	1.31	1.434
0.22	0.51	2.932
0.66	0.68	4.947
0.34	0.51	4.531
0.67	0.79	3.721
0.56	1.34	1.081
0.3	0.89	1.313
0.98	1.1	2.807
0.55	0.99	1.945
0.52	1.09	1.517
0.62	1.27	1.332
0.5	1.24	1.127
0.08	0.49	1.155
0.44	0.58	4.533
0.43	1.2	1.035
0.88	0.91	3.683
0.48	1.26	1.048
0.56	1.13	1.520
0.46	0.54	5.467
0.73	0.74	4.620
0.57	1.03	1.862
0.28	0.7	1.980
0.38	0.57	4.054
0.87	0.67	6.717
0.46	1.13	1.249
0.41	0.6	3.947
0.92	1.24	2.074
0.89	1.28	1.883
1.1	1.19	2.692
1.19	1.94	1.096
0.82	0.89	3.588
1.11	0.88	4.968
1.14	1.23	2.612
0.82	0.8	4.441
0.6	1.25	1.331
2.09	1.19	5.115
1.57	1.03	5.129
0.9	1.22	2.096

Tableau 22. : Variation de la vitesse de sédimentation et de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent pour l'acide hydrophile naturel.

Vitesse (mm.s <sup>-1</sup> )	Diamètre (mm)	Masse volumique effective (kg.m <sup>-3</sup> )
0.51	0.93	2.044
0.86	0.78	4.899
0.35	1.08	1.040
0.33	0.61	3.074
0.49	0.98	1.768
1.04	1.15	2.726
0.22	0.54	2.615
0.32	1.11	0.900
0.46	0.77	2.689
0.65	0.85	3.118
0.55	0.58	5.667
0.15	0.51	1.999
0.92	0.96	3.460
0.41	0.71	2.819
0.96	1.1	2.750
0.46	1.04	1.474
0.54	0.49	7.795
1.37	1.28	2.898
0.9	0.9	3.851
1.19	0.9	5.092
1.01	1.38	1.838
0.86	1.02	2.865
0.42	0.97	1.547
0.87	0.86	4.077
1.13	1.29	2.353
0.83	0.72	5.549
1.03	1.2	2.479
1.01	1.1	2.893
1.07	1.1	3.065
0.73	1.92	0.686
0.53	0.66	4.217
0.9	0.73	5.853
0.61	0.76	3.660
0.46	0.81	2.430
0.54	0.57	5.760

Tableau 24. Variation de la vitesse de sédimentation et de la masse volumique effective en fonction du diamètre équivalent pour l'acide fulvique commercial pH = 7.

Vitesse ((mm.s <sup>-1</sup> ))	Diamètre (mm)	Masse volumique effective (kg.m <sup>-3</sup> )
1.23	0.87	5.638
1.3	0.27	58.54
1.13	0.94	4.437
0.86	0.82	4.437
1.85	1.36	3.47
1.21	0.38	29.07
1.56	0.55	17.89
1.16	0.51	15.47
3.82	0.93	15.32
2.35	0.43	44.09
2.24	0.52	28.74
1.04	0.44	18.64
6.05	1.32	12.05
2.14	0.45	36.67
4.14	0.75	25.54
1.5	0.27	71.39
3.91	1.09	11.15
1.72	0.3	66.3
3.58	0.84	17.25
2.84	0.67	21.51
1.25	0.91	5.13
1.48	0.35	41.07
4.5	1.24	9.95
2.5	1.04	7.8
3.08	0.7	20.78
1.98	0.42	38.16
2.01	0.71	13.93
2.37	1.28	4.92
2.31	0.94	8.7
2.02	0.78	11.3
1.49	0.43	27.45
1.97	1.13	5.09



Tableau 23. : Variation de la vitesse de sédimentation et de la masse volumique effective en fonction du diamètre pour l'acide fulvique commercial pH = 5.

Vitesse (mm.s <sup>-1</sup> )	Diamètre (mm)	Masse volumique effective (kg.m <sup>-3</sup> )
0.98	0.52	12.561
0.48	0.26	24.610
0.3	0.19	28.802
0.77	0.17	92.343
0.59	0.18	63.113
0.4	0.17	47.970
0.19	0.08	102.892
0.27	0.11	77.337
0.25	0.07	176.829
0.21	0.11	60.151
0.32	0.21	25.149
0.25	0.07	176.829
0.24	0.17	28.782
0.13	0.05	180.224
0.35	0.25	19.409
0.22	0.1	76.249
0.34	0.13	69.727
0.19	0.08	102.892
0.11	0.13	22.559
0.42	0.07	297.073
0.33	0.2	28.593
0.38	0.18	40.649
0.48	0.28	21.219
0.41	0.11	117.438
0.62	0.33	19.732
0.52	0.22	37.236
0.48	0.13	98.438
0.37	0.25	20.518
0.86	0.11	246.333
0.62	0.25	34.381
0.56	0.25	31.054
0.43	0.21	33.794
0.56	0.12	134.783
0.49	0.15	75.479
0.84	0.33	26.734
1.14	0.13	233.791
0.56	0.18	59.904

رقم الجرد: 17871  
رقم الفاتورة: /  
التاريخ: /  
الأستاذ: Fat. de Ping

## **RÉSUMÉ**

*L'objectif de cette étude est l'extraction, la caractérisation et l'aptitude à la coagulation-floculation et décantation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara.*

*Les résultats de ces travaux ont montré que l'extraction sur résines XAD a permis de fractionner la matière organique en acide humique (11,4%), acide fulvique (33,9%) et acide hydrophile (19,1%), soit un rendement global d'extraction de 64,4%.*

*La différence de nature des extraits isolés a été mise en évidence par l'utilisation de plusieurs outils de caractérisation tels que l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge, la pyrolyse CG/SM, le fractionnement par ultrafiltration, l'analyse du potentiel de formation des organohalogénés (AOX), enfin la spectrophotométrie UV-visible.*

*Les faibles abattements obtenus en coagulation-floculation des extraits sont dus en grande partie aux caractéristiques des extraits qui présentent de faibles masses moléculaires et de faibles aromaticités. Ces résultats sont confirmés par l'étude sur les caractéristiques morphologiques des floccs.*

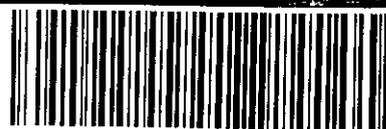
*En effet, les faibles vitesses de sédimentation ainsi que les faibles masses volumiques effectives montrent bien la mauvaise aptitude à la sédimentation des floccs des extraits naturels.*

*L'approche fractale a montré qu'il n'existe pas de grandes différences dans la structure des floccs obtenus à partir des acides fulviques et des acides hydrophiles extraits des eaux du barrage de Keddara.*

*Les dimensions fractales sont légèrement différentes pour les acides fulviques commerciaux à pH = 5 et 7. La structure des floccs est dominée par les mécanismes de complexation et de précipitation.*

*Enfin, les résultats auxquels on a abouti montrent qu'il est difficile d'éliminer la MON des eaux du barrage de Keddara malgré une optimisation des conditions de coagulation-floculation-décantation.*

*Mots clés : Extraction, MON, Caractérisation, Coagulation-Floculation, Analyse d'images, Dimension fractale.*



**32-530-178-1**

## **AII. Extraction et caractérisation de la matière organique naturelle**

### **AII.1. Extraction de la matière organique naturelle**

#### **AII.1.1. Méthodes expérimentales**

##### ***Extraction des principales fractions des MON***

La méthode d'extraction choisie dans cette étude a consisté en un passage successif sur deux colonnes de résines XAD-8 et XAD-4 placées en série, d'eau prélevée sur le site choisi et pré filtrée sur membrane de seuil de coupure de 0,45  $\mu\text{m}$ . Les conditions d'adsorption à pH acide et d'élution à pH basique ont été, pour les deux résines, identiques à celles décrites par AIKEN *et al.*, [64] ; MALCOLM et McCARTHY [59] ; CROUE *et al.*, [58].

Cette technique recommandée par l'IHSS (*l'International Humic substance Society*), permet l'extraction et le fractionnement de la MON en deux fractions principales: la fraction hydrophobe (comprenant les acides humiques et acides fulviques), la fraction hydrophile correspondant aux acides hydrophiles.

##### ***Purification des résines XAD-8 et XAD-4***

Avant leur première utilisation, les résines XAD-8 et XAD-4 doivent être purifiées afin d'éviter tout risque de contamination des extraits. Cette opération a pour objectif d'éliminer les fines particules résiduelles, les monomères résiduels (styrène, divinylbenzène) et les agents conservateurs nécessaires au stockage des résines.

Au cours des différentes étapes du conditionnement, les résines subissent plusieurs cycles de lavage de 24 heures chacun, en soxhlet avec alternativement du méthanol, de l'éther diéthylique et du dichlorométhane. La résine XAD-4 nécessite une étape supplémentaire de purification à l'acétonitrile. Cette difficulté de conditionnement est probablement liée à la structure de la résine. La phase finale de conditionnement consiste en un rinçage successif des résines par des solutions d'acide (HCl 0,1 M) et de base (NaOH 0,1 M). Cette dernière étape est répétée jusqu'à l'obtention d'une teneur en COD inférieure à 0,5  $\text{mg.L}^{-1}$ . Elle atteint généralement 0,1  $\text{mg.L}^{-1}$

pour la résine XAD-8 et est légèrement supérieure à 0,2 - 0,3 mg.L<sup>-1</sup> pour la résine XAD-4. Les différentes étapes de la purification sont présentées sur la figure AII.1.

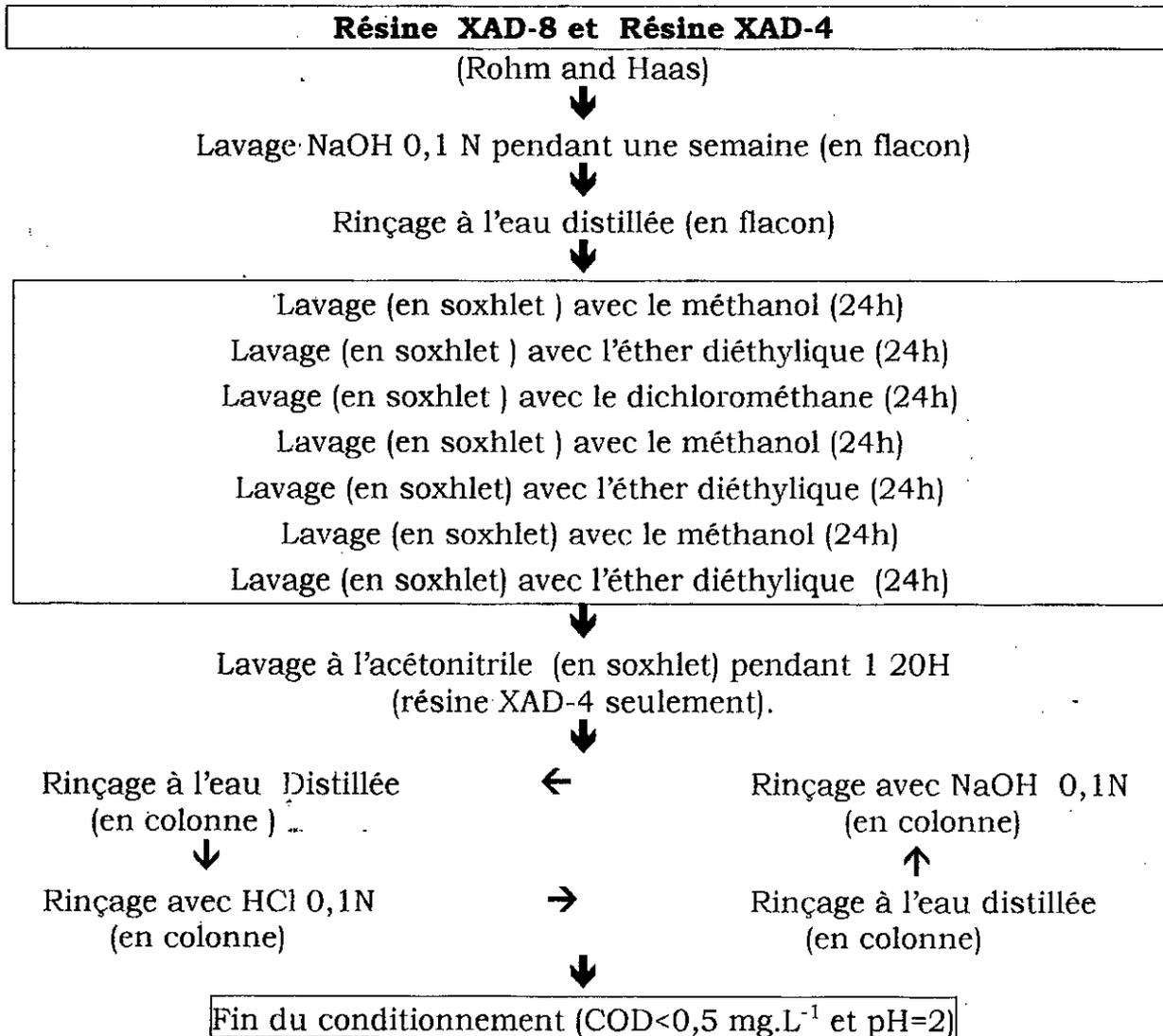


Figure AII.1. Conditionnement des résines XAD-8 et XAD-4 [1,59].

### AII.1.2. Protocole d'extraction

#### *Montage expérimental*

L'eau prétraitée, acidifiée à pH 2 est stockée dans un bac en verre teinté d'où elle est pompée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique vers une première colonne en verre de 5 cm de diamètre et d'une hauteur de 1 m, rempli d'un litre de résine XAD-8. Le perméat obtenu à la sortie de la colonne XAD-8 est stocké dans un deuxième bac pour alimenter une