

UNIVERSITÉ SAÂD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité: Chimie Industrielle
Option: Génie de l'Environnement

**ÉLIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES ET DES
GERMES INDICATEURS DE CONTAMINATION
BACTÉRIOLOGIQUE PAR ÉLECTROCOAGULATION
ASSISTÉE D'UN TRAITEMENT MAGNÉTIQUE DE L'EAU**

Par

Djamel GHERNAOUT

Devant le Jury composé de:

H. KHALAF

R. KERBACHI

F. BENTAHAR

N. MOULAI-MOSTEFA

A. AOUABED

A. KELLIL

Prof., U.S.D. de Blida

Prof., E.N.P. d'El-Harrach

Prof., U.S.T.H.B de Bab-Ezzouar

Prof., C.U.Y.F. de Médéa

MC, U.S.D. de Blida

Prof., U.S.D. de Blida

Président

Examineur

Examinatrice

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Blida, le 4 Octobre 2008

RÉSUMÉ

Les substances humiques (SH) sont des constituants naturels de poids moléculaire élevé d'eaux de surface qui donnent à l'eau une coloration jaunâtre-brunâtre. Il y a plusieurs raisons pour le besoin de traitement d'eau quand une eau humique est à utiliser pour approvisionnement en eau potable: raisons esthétiques et organoleptiques, raisons apparentées à la santé, et raisons économiques et pratiques. Par voie de conséquence, une *tolérance zéro* vis-à-vis de matière organique naturelle (MON) dans l'eau traitée doit être fixée comme objectif. Cette Thèse de Doctorat concerne l'électrocoagulation (EC) assistée électromagnétiquement comme procédé d'élimination des SH et également traitement d'eaux de surface des Barrages Ghrib et Boukerdène. Les principaux points mis en évidence peuvent se résumer comme suit:

1) Les tests au Laboratoire montrent que le procédé d'EC est hautement efficace pour élimination d'AH. Les cations (Al^{3+}) formés *in situ* neutralisent macromolécules humiques et contribuent à la formation d'hydroxydes ($Al(OH)_{3(s)}$) qui adsorbent matière organique à pH optimal 7. Le champ électrique et la densité de courant sont des plus significatifs paramètres en élimination d'AH par EC.

2) Les expériences réalisées au Laboratoire prouvent également que le procédé d'EC est une technologie potentielle pour traitement d'eau de surface. Les cations formés (Fe^{2+}) neutralisent colloïdes et microorganismes et conduisent à la formation d'hydroxydes ($Fe(OH)_{2(s)}$) qui adsorbent matière dissoute.

3) Les effets de désinfection par le système d'EC développé pour une culture d'*Escherichia coli* (*E. coli*) et deux eaux de surface ont été examinés. L'aptitude à la survie d'*E. coli* diminue avec intensité de courant et temps de traitement. En plus, les cellules d'*E. coli* dans la culture traitée ont été efficacement désinfectées et des éliminations totales de coliformes et algues ont été rapidement (30 min) atteintes. Les électrodes en aluminium sont légèrement plus performantes que les électrodes en acier ordinaire et inoxydable.

4) L'apport de traitement magnétique (TM) au procédé d'EC ne semble pas constamment efficace pour le traitement des eaux des Barrages Ghrib et Boukerdène, en particulier, pour l'élimination de MON. Cependant pour la solution d'AH, le TM seul apporte une élimination moyenne (~52% à pH 3, 25% à pH 12 et 30% à pH 7) et se conduit d'une manière similaire avec celle de l'EC (94% à pH acide).

ABSTRACT

Humic substances (HS) are high molecular weight natural constituents of surface waters giving yellow-brown colour to the water. There are several reasons for the water treatment need when humic water is used to produce drinking water: aesthetic and organoleptic reasons, related health reasons, economical and practical reasons. Consequently, a *zero tolerance* concerning natural organic matter (NOM) in treated water must be fixed as a goal. This Doctorate degree thesis concerns electromagnetically assisted electrocoagulation (EC) process for HS removal and Ghrib and Boukerdène Dam's surface waters treatment. The principal established points may be summarized as follows:

1) The laboratory tests show that EC process is highly efficient in humic acids (HA) removal. The *in situ* formed cations (Al^{3+}) neutralise humic macromolecules and contribute to the formation of hydroxides ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$) which adsorb organic matter at optimal pH 7. The electrical field and current density are the most significant parameters in HA removal by EC.

2) The laboratory experiments prove also that EC process is a potential technology for surface water treatment. The formed cations (Fe^{2+}) neutralise colloids and microorganisms and conduct to the formation of hydroxides ($\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$) which adsorb dissolved matter.

3) The effects of disinfection by the EC system developed for *E. coli* culture and two surface waters were examined. The survivability of *E. coli* declined with current intensity and treatment time. For the more, *E. coli* cells in the treated culture were effectively disinfected and total removals of coliforms and algae were rapidly (30 min) reached. Aluminium electrodes were slightly more efficient than ordinary and stainless steel electrodes.

4) The magnetic treatment (MT) contribution to EC process does not seem constantly efficient for the treatment of Ghrib and Boukerdène Dam's waters particularly for NOM removal. However for HA solution, MT by itself produces an average removal (~52% at pH 3, 25% at pH 12 and 30% at pH 7) and conducts itself similarly as EC (94% at acid pH).

ملخص

المواد الهيومية هي مكونات طبيعية ذات وزن جزيئي مرتفع للمياه السطحية التي تمنح للماء لونا أصفرا وبنيا. هناك عدة أسباب لضرورة معالجة الماء عندما يستعمل ماء هيومي للتزويد بماء صالح للشرب: أسباب جمالية وحسية، أسباب متعلقة بالصحة، وأسباب إقتصادية وعملية. وبالتالي، لا يجب أن يكون أي تساهل اتجاه تواجد المادة العضوية الطبيعية في الماء المعالج. هذه الأطروحة للدكتوراة تخص التخثير الكهربائي المساعد كهرومغناطيسيا كوسيلة للتخلص من المواد الهيومية وكذا معالجة المياه السطحية لسدي غريب وبوكردان. النقاط الهامة المتوصل إليها يمكن تلخيصها فيما يلي:

- (1) التجارب المخبرية تبين أن وسيلة التخثير الكهربائي جد فعالة في التخلص من الحامض الهيومي. الأيونات الموجبة الشحنة المتكونة في موضعها الأصلي (Al^{3+}) تعادل الجزيئات الهيومية وتساهم في تكوين الهيدروكسيلات ($Al(OH)_3(s)$) التي تمتص المادة العضوية عند pH الأفضل 7. المجال الكهربائي وكثافة التيار هما العاملين الأكثر أهمية في القضاء على الحامض الهيومي بواسطة التخثير الكهربائي.
- (2) التجارب المخبرية تبين كذلك أن وسيلة التخثير الكهربائي هي تكنولوجية قوية بالنسبة لمعالجة المياه السطحية. الأيونات الموجبة الشحنة المتكونة من الحديد (Fe^{2+}) تعادل المواد الغروانية والكائنات المجهرية وتساهم في تكوين الهيدروكسيلات ($Fe(OH)_2(s)$) التي تمتص المواد المحلولة.
- (3) التأثيرات المطهرة لوسيلة التخثير الكهربائي المبينة بالنسبة لمستنبت *E. coli* و مائين سطحيين تمت دراستها. القدرة على البقاء بالنسبة ل *E. coli* تناقصت مع شدة التيار ومدة العلاج. بالإضافة إلى ذلك، خلايا *E. coli* في المستنبت المعالج تم تطهيرها بفعالية وكذا قضاء كلي وسريع (30 دقيقة) لبكتيريا coliformes والطحالب المجهرية تم إدراكه. القطبان الكهربائيان من الألمنيوم كانا نوعا ما أكثر فعالية من قطبي الحديد والحديد الغير المؤكسد.
- (4) مساهمة العلاج المغناطيسي في وسيلة التخثير الكهربائي لا تبدو فعالة بشكل ثابت بالنسبة لمعالجة مياه سدي غريب وبوكردان خاصة فيما يخص القضاء على المادة العضوية الطبيعية. في هذه الأثناء، بالنسبة لمحلول الحامض الهيومي، إن العلاج المغناطيسي لوحده ينتج مردودا متوسطا ويتصرف بطريقة مشابهة للتخثير الكهربائي.

REMERCIEMENTS

Je remercie avant tout Notre Dieu Allah, Le Seigneur de l'univers, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux, Que je Lui dois tout absolument tout, pour tout en particulier pour m'avoir mis sur le bon chemin et pour m'avoir rendu ce qui m'était impossible voilà il y'a cinq ans possible aujourd'hui.

Cette Thèse de Doctorat a été préparée au Laboratoire Milieux Poreux et Dispersés du Département de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université Saâd Dahlab de Blida (y couronnant un diplôme d'Ingénieur et une Thèse de Magister) sous la direction de Monsieur le Professeur Amara Kellil, Professeur au Département de Sciences de l'Eau à l'Université Saâd Dahlab de Blida.

Que Monsieur le Professeur Amara Kellil veuille bien agréer ma profonde gratitude pour sa grande compétence, ses grandes qualités humaines, et son aimable suivi le long de ces cinq années. J'aimerais bien le remercier pour les précieux conseils et discussions qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Que Monsieur le Professeur Hussein Khalaf, Professeur au Département de Chimie Industrielle, veuille bien croire en mes meilleurs sentiments d'avoir bien accepté de présider le Jury de cette Thèse.

Je remercie vivement Madame la Professeur Fatiha Bentahar, Professeur au Département de Chimie Industrielle de l'U.S.T. de Houari Boumediene, d'avoir eu la grande gentillesse d'accepter de juger ma Thèse de Doctorat.

Que Monsieur le Professeur Rabah Kerbachi, Professeur à l'École Nationale Polytechnique d'El-Harrach, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements d'avoir bien voulu examiner cette Thèse.

Que Monsieur le Professeur Nadji Moulai-Mostefa, Professeur au Centre Universitaire Yahia Farès de Médéa, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements d'avoir bien voulu examiner cette Thèse.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur Ali Aouabed, Maître de Conférences au même Département et Doyen de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur, de m'avoir bien appris les abc de la coagulation. Le fait qu'il a eu la gentillesse d'accepter d'examiner ma Thèse m'apporte autant de bonheur que d'honneur.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Mohamed Wahib Naceur, Professeur au même Département, pour m'avoir encadré avec art et manière durant mon Ingéniorat et mon Magister. Je ne saurais le remercier pour avoir contribué à ma mise sur l'orbite de la Recherche et pour son soutien plus que fraternel.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Abdellah Khelifa, Maître de Conférences au Département de Chimie Industrielle pour ses précieux conseils et sincères encouragements.

Mes remerciements vont également à Monsieur Abdelmalek Badis, Maître de Conférences au même Département, pour sa fructueuse participation au volet microbiologie.

Pour leur précieuse aide technique, mes remerciements s'adressent également à:

Monsieur N. Bellag, Directeur du Centre SKMK (ex-TransfoCentre, Groupe Sonelgaz) de Blida et tout le Personnel de ce Centre,

Messieurs O. Nedjemi, Z. Meliani, D. Demai, D. Bensafia, S. Ansar, A. Boucherit, H. Boutoumi, M. Khiereddine, M^{elle} W. Benlemmane, et A. Djeghdjeh, Enseignants-chercheurs à l'Université Saâd Dahlab de Blida, et Madame Y. Mohamed-Said, Ingénieur à l'Université Saâd Dahlab de Blida, Messieurs Rachid, Raouf, Zoubir, les deux Mohamed, les deux Mourad, Mouloud, et Belkacem Techniciens au Département de Chimie Industrielle,

Tout le Personnel du Laboratoire Central de l'Algérienne des Eaux, Zone de Médéa, pour leur approvisionnement continu durant ces trois dernières années en eau du Barrage Ghib et analyses physicochimiques et bactériologiques, en particulier Madame S. Djezzar-Douakh et Mademoiselle B. Ghernaout, ma sœur.

J'ai le plaisir d'exprimer mes remerciements à tous les Étudiants-Ingénieurs qui sont passés durant ces onze dernières années à mon Laboratoire Milieux Poreux et Dispersés, car j'ai appris beaucoup de choses avec eux.

Je remercie vivement tout le personnel du Département de Chimie Industrielle d'être ma seconde famille depuis la préparation de mon Ingéniorat jusqu'à ce jour.

Enfin, je remercie toute ma famille, en particulier mes parents qui m'ont bien appris la philosophie de la vie et l'amour des autres, et mes amis pour leur aide.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉS

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION	18
1. COAGULATION	21
1.1 Introduction	21
1.2 Fondements de la coagulation	22
1.2.1 Définition de la coagulation	22
1.2.2 État colloïdal	24
1.2.3 Impuretés insolubles	27
1.2.4 Matière inorganique soluble	28
1.2.5 Charges électriques et double couche	28
1.2.6 Paramètres de stabilisation des colloïdes	30
1.2.7 Mécanismes de coagulation et floculation	31
1.2.7.1 Généralités	31
1.2.7.2 Coagulation par neutralisation de charge	33
1.2.7.3 <i>Sweep flocculation</i>	39
1.2.7.4 Floculation par pontage par polymère	41
1.2.7.5 Compression de la double couche	43
1.2.8 Types de coagulation et floculation	45
1.2.8.1 Coagulation améliorée	45
1.2.8.2 Floculation orthocinétique	45
1.2.8.3 Floculation chargée	46
1.2.8.4 <i>In-line coagulation</i>	48
1.2.9 Agents de déstabilisation	48
1.2.9.1 Coagulants minéraux	49
1.2.9.2 Coagulants organiques	49
1.3 Chimie de coagulation	49
1.3.1 Chimie de particules	49
1.3.2 Chimie de matière organique naturelle	52
1.3.3 Chimie de coagulant	54
1.4 Facteurs affectant la coagulation	57
1.4.1 Alcalinité/pH	57
1.4.2 Matière organique naturelle	57
1.4.3 Turbidité	58
1.4.4 Température	59
1.5 Conclusion	59
2. SUBSTANCES HUMIQUES ET LEUR ÉLIMINATION	60
2.1 Introduction	60
2.2 Origine des substances humiques	63
2.3 Caractéristiques chimiques des substances humiques	67
2.4 Structure des substances humiques	73

2.5 Effets indésirables des substances humiques	77
2.6 Traitement des substances humiques	77
2.6.1 Coagulation des substances humiques	78
2.6.1.1 Coagulation sur jar test	83
2.6.1.2 Coagulation en lit fluidisé	84
2.6.1.3 Coagulation électrochimique	85
2.6.1.4 Autres approches de mécanisme de la coagulation des substances humiques	86
2.6.2 Adsorption des substances humiques	88
2.7 Conclusion	92
3. ÉLECTROCOAGULATION	94
3.1 Introduction	94
3.2 Perspective historique	96
3.3 Coagulation chimique et électrocoagulation	96
3.3.1 <i>Rappels sur</i> coagulation chimique	96
3.3.2 Électrocoagulation	98
3.4 Avantages et inconvénients d'électrocoagulation	99
3.4.1 Avantages d'électrocoagulation	99
3.4.2 Inconvénients d'électrocoagulation	100
3.5 Description de la technologie	100
3.6 Théorie d'électrocoagulation	104
3.7 Types de réactions entraînées dans le processus d'électrocoagulation	104
3.7.1 Aluminium	104
3.7.2 Fer	106
3.8 Processus hybride	108
3.9 Quelques travaux sur l'électrocoagulation	108
3.9.1 Travaux de Holt et al.	108
3.9.2 Travaux de Feuillade et al.	109
3.9.3 Travaux de Moreno-Casillas et al.	110
3.9.3.1 Cas I: quand la DCO est augmentée	114
3.9.3.2 Cas II: quand la DCO n'est pas réduite	114
3.9.3.3 Cas III: quand la DCO est en partie réduite	114
3.9.3.4 Cas IV: quand la DCO est grandement réduite	116
3.10 Conclusion	118
4. MAGNÉTISME ET TRAITEMENT DES EAUX	119
4.1 Bases de magnétisme	119
4.1.1 Présentation	119
4.1.2 Historique	119
4.1.3 Champ magnétique	120
4.1.4 Types de magnétisme	124
4.1.4.1 Diamagnétisme et paramagnétisme	124
4.1.4.1.1 Définitions	124
4.1.4.1.2 Magnétisme et structure électronique	130
4.1.4.1.3 Propriétés magnétiques des ions	131
4.1.4.1.3.1 Ions libres	131
4.1.4.1.3.2 Ions complexes	131
4.1.5 Applications	132
4.2 Traitement des eaux et magnétisme	133
4.2.1 Eau et magnétisme	133
4.2.2 Antitartre et magnétisme	139

4.3 Conclusion	143
5. ÉLECTROCOAGULATION DE SOLUTION D'ACIDE HUMIQUE EN MODE DISCONTINU UTILISANT DES ÉLECTRODES EN ALUMINIUM. APPLICATION À L'EAU DU BARRAGE GHRIB	144
5.1 Electrocoagulation de solution d'acide humique en mode discontinu utilisant des électrodes en aluminium	144
5.1.1 Introduction	144
5.1.2 Matériels et méthodes	144
5.1.2.1 Procédure expérimentale	144
5.1.2.2 Techniques analytiques	145
5.1.3 Résultats et discussions	146
5.1.3.1 Observations préliminaires	146
5.1.3.2 Effet du pH	149
5.1.3.3 Effet de distance inter électrode et densité de courant	149
5.1.3.4 Effet de durée de traitement	149
5.1.4 Conclusion	150
5.2 Application à l'eau du Barrage Ghrib	150
5.2.1 Introduction	150
5.2.2 Matériels et méthodes	151
5.2.2.1 Procédure expérimentale	151
5.2.2.2 Techniques analytiques	152
5.2.3 Résultats et discussions	153
5.2.3.1 Mécanisme d'EC	153
5.2.3.2 Détermination du voltage optimal	155
5.2.3.3 Détermination du temps optimal	156
5.2.3.4 Détermination de la distance optimale entre les électrodes	157
5.2.3.5 Résultats physicochimiques et bactériologiques pour conditions optimales	158
5.2.4 Conclusion	159
6. ÉLECTROCOAGULATION EN TANT QUE DÉSINFECTANT D'UNE CULTURE D' <i>ESCHERICHIA COLI</i> ET DEUX EAUX DE SURFACE	160
6.1 Introduction	160
6.2 Matériels et méthodes	160
6.2.1 Eau usée synthétique contenant une préparation d' <i>E. coli</i>	160
6.2.2 Expériences d'EC	161
6.3 Résultats et discussions	161
6.3.1 EC de culture d' <i>E. coli</i>	162
6.3.1.1 Effet du temps d'EC et intensité de courant	162
6.3.1.2 Effet du pH	164
6.3.1.3 Effet de la nature des électrodes	166
6.3.2 EC de deux eaux de surface utilisant électrodes en aluminium	169
6.4 Conclusion	170
7. TRAITEMENT MAGNÉTIQUE-ÉLECTROCOAGULATION DES ACIDES HUMIQUES EN CONTINU. UTILISATION DES PLANS D'EXPÉRIENCES POUR LA MODÉLISATION DU PROCÉDÉ	171
7.1 Introduction	171
7.2 Matériels et méthodes	171
7.2.1 Dispositifs expérimentaux	171
7.2.2 Électrodes	174
7.2.3 Solutions et eaux utilisées	174

7.2.4	Mesure de l'absorbance UV	175
7.2.5	Formation de la magnétite	176
7.2.6	Protocole expérimental	177
7.2.7	Techniques de caractérisation	178
7.3	Résultats et discussions	179
7.3.1	Choix des réponses et facteurs	179
7.3.2	Domaine d'étude	179
7.3.3	Plan de Doehlert pour 2 facteurs	180
7.3.3.1	Introduction	180
7.3.3.2	Préparation de l'expérience	181
7.3.3.3	Choix des deux facteurs	181
7.3.3.4	Domaine d'étude	181
7.3.3.5	Choix des réponses	181
7.3.3.6	Choix du plan expérimental	182
7.3.3.7	Modèle mathématique postulé	182
7.3.4	Expérimentation	182
7.3.5	Modélisation	185
7.3.5.1	Établissement des modèles	186
7.3.5.2	Évaluation des modèles	188
7.3.5.3	Tracé des surfaces de réponses et des courbes d'isoréponses	193
7.3.5.4	Tracé des courbes de niveaux de la fonction d'erreur de prédiction	195
7.3.5.5	Tracé des courbes isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique	196
7.3.5.6	Conclusion sur l'étude par plans d'expériences	198
7.3.6	Interprétations chimiques	198
7.3.6.1	Électrodes en fer	198
7.3.6.2	Électrodes en aluminium	200
7.3.6.3	Électrodes en acier inoxydable	201
7.3.6.4	Comparaison en termes d'efficacité entre les électrodes	201
7.3.7	Formation de la magnétite	202
7.3.8	Analyse par HPLC	203
7.3.8.1	EC en mode continu avec électrodes en aluminium	203
7.3.8.2	EC en mode discontinu et électrodes en acier inoxydable	204
7.3.9	Spectrophotométrie UV-vis	205
7.3.10	Spectrophotométrie infrarouge (IRTF)	206
7.3.11	Effet du TM sur la réduction de l'AH	208
7.3.12	EC et TM des eaux brutes	209
7.3.12.1	Comparaison technique entre traitements BI-EC et TM-BIEC	209
7.3.12.2	Interprétations des remarques relevées lors de BI-EC et TM-BIEC	216
7.4	Conclusion	219
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	221
	APPENDICE	
	LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	
	RÉFÉRENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1** Vue conceptuelle de réactions de coagulation [7]. 23
- Figure 1.2** États dispersés – États dissous [19]. 26
- Figure 1.3** (a) Schéma d'une particule colloïdale [23]. (b) Représentation schématique de la distribution des ions et du potentiel dans la double couche selon les diverses théories –*d*: épaisseur de la couche liée [9]. 29
- Figure 1.4** Processus pour la coagulation de SH par ions d'Al. La voie inférieure, aboutissant à la précipitation d'Al(OH)₃, est favorisée par un carbone organique dissous élevé ou un pH au-dessus de près de 6. L'autre voie, aboutissant à la précipitation d'humate d'aluminium, est favorisée par un carbone organique dissous faible et un pH au-dessous de 6 [12]. 34
- Figure 1.5** (a) Illustration schématique du concept de modèle Précipitation Charge Neutralisation (PCN). (b) Précipitation d'espèces d'hydroxyde métallique sur particules chargées de façon opposée, montrant neutralisation de charge et inversion de charge [24]. 36
- Figure 1.6** (a) ME et turbidité résiduelle pour suspensions de kaolin (50 mg L⁻¹) avec faibles dosages d'alun à pH 6. (b) Comme en (a), mais sur une plus large gamme de dosages d'alun et à pH 7 [24]. 37
- Figure 1.7** Diagramme schématique montrant l'interaction d'espèces d'aluminium avec particules chargées négativement initialement en eau. Les particules sur le côté droit sont initialement stables et ensuite deviennent déstabilisées par neutralisation de charge. À des dosages de coagulant plus élevés elles peuvent devenir restabilisées par inversion de charge et incorporées dans un précipité hydroxyde flocculant (*sweep flocculation*) [24]. 40
- Figure 1.8** Le modèle de flocculation par pontage par polymère [12]. 42
- Figure 1.9** Représentation de la théorie de double couche: variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules; (a) avant et après (b) compression de la double couche [18, 31]. 44
- Figure 1.10** (a) Flocculation de particules magnétisées. (b) Représentation schématique d'élimination de couleur et turbidité par magnétite [4]. 47
- Figure 1.11** Chimie de surface d'une particule d'argile [7]. 50
- Figure 1.12** Comportement électrochimique de groupes hydroxyles (au niveau d'une particule argileuse (a) et au niveau d'une bactérie (b)) [7]. 51
- Figure 1.13** Structure moléculaire hypothétique d'AH, montrant groupes fonctionnels importants [7, 24]. 52
- Figure 1.14** Solubilité de divers coagulants d'aluminium [7]. 55
- Figure 1.15** (a) Concentrations de produits d'hydrolyse monomériques de Fe(III) et Al(III) en équilibre avec les hydroxydes amorphes, à force ionique zéro et 25°C. (b) Proportions de produits d'hydrolyse dissous en équilibre avec hydroxydes amorphes [24]. 56
- Figure 2.1** (a) Représentation schématique de carbone organique particulaire (COP) et carbone organique dissous (COD) en eau naturelle (AG: acides gras; CHO: carbohydrates; AA: acides aminés; HC: hydrocarbures [12] et (b) distribution de la matière organique des sols [54]. 61

Figure 2.2 (a) Concentrations approchées de carbone organique dans quelques sources d'eau naturelles et (b) histogramme de COD pour eau de rivière moyenne avec un COD de 5 mg L ⁻¹ [12].	62
Figure 2.3 Schéma de l'humification [63].	63
Figure 2.4 Structure schématique de lignine de hêtre [54].	64
Figure 2.5 Fractionnement des SH [54].	66
Figure 2.6 Origine et fractionnement des SH selon Saar et Weber (1982) [107].	70
Figure 2.7 Modèle de Stevenson (1982) d'un AH [54].	73
Figure 2.8 Modèle de Buffle (1988) d'un AF [54].	74
Figure 2.9 Monomère constitutif des SH d'après Schnitzer (1972) [54].	75
Figure 2.10 Modèle de structure des composés humiques d'après Andreux et Munier-Lamy (1994) [54].	75
Figure 2.11 Structure de la cellulose (a) et schéma possible de la structure des SH biomimétiques d'après Richard (2002) [54] (b).	76
Figure 2.12 (a) Élimination de MON aquatique par coagulation avec alun à pH 5, montrant absorbance UV à 254 nm résiduelle et potentiel Zêta de matière coagulée. Les dosages d'alun sont montrés relatifs à teneur en carbone organique de l'échantillon d'eau (mg Al/mg COT). (b) Comme pour (a), mais pour coagulation à pH 7 [24].	82
Figure 2.13 Circuit ionique de la coagulation de l'argile, de l'humus, et de l'argile-humus [129].	88
Figure 3.1 Diagramme schématique d'écoulement d'une usine d'épuration d'eau usée typique et procédés complexes qui peuvent être remplacés par EC (section avec boîte en traits interrompus) [137].	95
Figure 3.2 Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium considérant seulement les espèces mononucléaires [138].	98
Figure 3.3 Interactions se produisant à l'intérieur d'un réacteur d'EC [138].	99
Figure 3.4 Réacteur d'EC permettant le travail sur une paillasse avec électrodes monopolaires en connexion parallèle (a) et en série (b) [43].	101
Figure 3.5 Réacteur d'EC permettant le travail sur une paillasse avec électrodes bipolaires en connexion parallèle [43].	102
Figure 3.6 Réacteur expérimental d'EC [138].	109
Figure 3.7 Diagramme schématique de dispositif d'électrodes [138].	110
Figure 3.8 Turbidité normalisée pour suspensions d'argile à 1 g L ⁻¹ comme une fonction de temps et niveau de dosage chimique [138].	111
Figure 3.9 Turbidité normalisée et pH pour suspension argileuse à 1 g L ⁻¹ soumise à EC à un courant constant de 0,5 A [138].	113
Figure 4.1 Lignes de champ magnétique. Lorsqu'un courant électrique circule dans une spire, il induit un champ magnétique qui peut être représenté par ses lignes de champ, courbes tangentes en chaque point à la direction du champ [141].	121
Figure 4.2 Molécule d'eau normale et molécule d'eau magnétisée [142].	122
Figure 4.3 Paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme [144].	125
Figure 4.4 Lorsqu'ils sont soumis à l'influence d'un aimant, les dipôles magnétiques, que constituent les molécules de dioxygène (O ₂), s'alignent tous dans la même direction et suivant le même sens que le champ magnétique extérieur. Grâce à cette propriété, il est possible de piéger de l'oxygène liquide entre les pôles d'un électroaimant [141].	128
Figure 4.5 Principe de la balance de Gouy [145].	129
Figure 4.6 Configurations électroniques autour de Mn ²⁺ , selon le champ de coordonat	

[145].	132
Figure 4.7 Test de résonance magnétique nucléaire. La largeur du pic du proton dans l'eau normale est 0,1 ppm et dans tous les trois types d'Eau Activée elle est 0,25 ppm. Ceci signifie une importante (2,5 fois) augmentation dans la largeur du pic du proton dans l'Eau Activée. L'augmentation de la largeur du pic du proton peut avoir lieu seulement comme une conséquence d'altération dans la forme et l'organisation de molécules d'eau dans l'Eau Activée. L'échantillon d'eau était activé pour 30 min [147].	134
Figure 4.8 Microscopie de Dispersion de Coloration [147].	135
Figure 4.9 Test de Photographie à Voltage Élevé. L'échantillon d'eau était activé pour 30 min [147].	136
Figure 4.10 Le test du pH montre la tendance de l'Eau Activée d'équilibrer l'indice du pH à $pH_0 = 7$, réduisant à la fois l'alcalinité et l'acidité. Le test de dureté montre une importante réduction de Ca et Mg dans l'Eau Activée. Ainsi, ces tests supportent l'idée que radicaux libres (H^+ , OH^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}) se lient avec les structures moléculaires de l'Eau Activée éprouvées à grande distance qui contiennent de fortes liaisons hydrogène, plutôt que les structures à courte distance dans l'eau normale. L'échantillon d'eau était activé pour 30 min [147].	136
Figure 4.11 Le processus d'activation augmenta la turbidité et la conductivité de l'eau. Ces résultats confirment l'idée que le processus d'activation crée des structures moléculaires à longues distances dans l'eau. L'augmentation de la turbidité confirme l'idée que les radicaux libres se mettent en liaison avec les structures moléculaires à longues distances dans l'Eau Activée et forment un sédiment. L'échantillon d'eau était activé pour 30 min [147].	137
Figure 4.12 Tests microbiologiques. La quantité de coliformes totaux et colonies bactériennes diminuait significativement après le processus d'activation de l'eau. Les tests les uns et les autres prouvaient l'effet de stérilisation sur le processus d'activation de l'eau. A) Test réalisé sur échantillons d'eau de pluie. L'échantillon d'eau était activé pour 30 min. B) Test réalisé sur échantillons d'eau de rivière. L'échantillon d'eau était activé pour 15 min [147].	138
Figure 5.1 Courbe d'étalonnage exprimant absorbance UV à 254 nm à pH 12 comme une fonction de concentration d'AH.	145
Figure 5.2 Mousse à la surface après test d'EC (photo (a): vue de dessus, photo (b): vue de face).	148
Figure 5.3 État initial et état final de solution d'AH avant et après test d'EC aux conditions optimales ($i = 33,3 \text{ A m}^{-2}$, pH 7, $t_{EC} = 30 \text{ min}$, $d = 2,5 \text{ cm}$).	148
Figure 5.4 Illustration de l'évaluation du rapport r volume actif sur volume du réacteur d'EC plein d'eau à traiter utilisant deux électrodes avec mêmes dimensions (L , l , et d représentent la hauteur d'électrode immergée, la largeur d'électrode, et la distance séparant les électrodes, respectivement).	158
Figure 6.1 Réduction par EC de concentration cellulaire d' <i>E. coli</i> comme une fonction d'intensité de courant utilisant électrodes en acier ordinaire durant $t_{EC} = 35 \text{ min}$.	164
Figure 6.2 Réduction par EC de concentration cellulaire d' <i>E. coli</i> comme une fonction de pH utilisant électrodes en acier ordinaire durant $t_{EC} = 35 \text{ min}$ ($I = 1 \text{ A}$).	166
Figure 6.3 Réduction par EC de concentration cellulaire d' <i>E. coli</i> en fonction de nature d'électrodes durant $t_{EC} = 35 \text{ min}$ ($I = 1 \text{ A}$).	168
Figure 7.1 Schéma du dispositif expérimental pour BI-EC.	172
Figure 7.2 Schéma du dispositif expérimental pour TM-BIEC.	172
Figure 7.3 Schéma du dispositif expérimental de TM en trajet hélicoïdal.	172

Figure 7.4 Photo de dispositif expérimental pour BI-EC.	173
Figure 7.5 Photo de dispositif expérimental (TM-BIEC) pour trajet hélicoïdal.	173
Figure 7.6 Photo de dispositif expérimental (TM-BIEC) pour trajet direct.	173
Figure 7.7 Courbes d'étalonnage de l'AH à pH 3 (a) et 12 (b). Un tracé simultané des deux courbes (c) illustre l'effet du pH sur l'absorbance UV des AH, d'où la nécessité d'ajuster le pH à 12 avant toute mesure d'absorbance UV.	176
Figure 7.8 Réduction de l'AH par BI-EC en fonction du débit d'écoulement en continu (pH 12 et $U = 11,5$ V).	180
Figure 7.9 Histogramme des effets et des interactions du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 20$ mg L ⁻¹ .	186
Figure 7.10 Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 15$ mg L ⁻¹ .	187
Figure 7.11 Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en aluminium.	187
Figure 7.12 Histogramme des effets et des interactions du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en aluminium.	188
Figure 7.13 Analyse des variances du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	189
Figure 7.14 Analyse des variances du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 15$ mg L ⁻¹).	189
Figure 7.15 Analyse des variances du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	189
Figure 7.16 Analyse des variances du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	190
Figure 7.17 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	192
Figure 7.18 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 15$ mg L ⁻¹).	192
Figure 7.19 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	193
Figure 7.20 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	193
Figure 7.21 Surface de réponses du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	194
Figure 7.22 Courbes d'isorréponses du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	194
Figure 7.23 Surface de réponses du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).	195
Figure 7.24 Courbes d'isorréponses du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).	195
Figure 7.25 Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	196
Figure 7.26 Courbes d'égale erreur de prédiction du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).	196
Figure 7.27 Courbes d'isorréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).	197
Figure 7.28 Courbes d'isorréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20$ mg L ⁻¹).	197
Figure 7.29 Photos sur TM-BIEC résumant les remarques (Fe).	200
Figure 7.30 Photos sur TM-BIEC résumant les remarques (Al).	200
Figure 7.31 Photos sur BI-EC résumant les remarques (acier inoxydable).	201
Figure 7.32 Comparaison entre les électrodes d'acier ordinaire, acier inoxydable, et aluminium dans l'élimination de la couleur de l'AH.	202
Figure 7.33 Formation de la magnétite en EC d'AH (pH 12 ; 0,25% NaCl ; $U = 11,5$ V).	202

Figure 7.34 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par un premier traitement d'EC à pH 12. Un temps de traitement de 0 min (a), 30 min (b), 60 min (c) et 120 min (d).	203
Figure 7.35 Chromatogramme de la dégradation de l'AH par un deuxième traitement d'EC à pH 10,45 pour un temps de séjour 60 min.	204
Figure 7.36 Photos de solution d'AH après EC (1) avec électrodes inoxydables et après filtration (2).	204
Figure 7.37 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par procédé d'EC en système discontinu, temps de traitement fixé à 30 min (pH =12), (a) au centre et (b) au fond du bécher.	205
Figure 7.38 Balayage UV-vis de la solution d'AH traitée par EC avec électrodes en acier inoxydable. Deux pics sont présents à $\lambda_{1\max} = 375$ nm et $\lambda_{2\max} = 242$ nm.	205
Figure 7.39 Spectre infrarouge d'AH pur.	207
Figure 7.40 Spectre infrarouge d'AH après traitement par BI-EC avec électrodes en Al.	207
Figure 7.41 Réduction par TM d'AH en fonction du pH initial.	208
Figure 7.42 Photo sur TM-BIEC à électrodes en aluminium d'une eau brute.	209
Figure 7.43 Évolution de la turbidité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	212
Figure 7.44 Réduction de la turbidité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	212
Figure 7.45 Évolution de pH en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).	213
Figure 7.46 Évolution de la conductivité en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).	214
Figure 7.47 Evolution de la MO en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).	216
Tableau 1.1 Point de charge zéro [20].	51
Tableau 1.2 Guides sur la nature de MON et éliminations prévues de COT [7].	53
Tableau 2.1 Caractéristiques des SH [12, 54, 101].	68
Tableau 2.2 Composition élémentaire des SH en % [54].	72
Tableau 2.3 Espèces d'aluminium solubles et charge positive en fonction d'hydrolyse [121].	80
Tableau 3.1 Résultats pour deux séries d'EC pour réduction de la DCO avec électrodes de fer [140].	115
Tableau 3.2 Classification des composés qui contribuent à la DCO [140].	116
Tableau 3.3 Données de la Kaselco pour efficacité de réduction de quelques composés organiques choisis avec EC utilisant électrodes de fer [140].	117
Tableau 4.1 Électrons célibataires dans les ions non complexés [145].	131
Tableau 5.1 Effet du pH sur l'EC de solution d'AH (10 mg L^{-1} , $Ab_i = 0,286$) pour $i = 16,6 \text{ A m}^{-2}$ ($t_{EC} = 30 \text{ min}$, $d = 2,5 \text{ cm}$).	146
Tableau 5.2 Effet de la distance inter électrode sur l'EC de solution d'AH (10 mg L^{-1} , $Ab_i = 0,286$) pour pH 7, $i = 16,6 \text{ A m}^{-2}$, et $t_{EC} = 30 \text{ min}$.	146
Tableau 5.3 Effet de la densité de courant sur l'EC de solution d'AH (10 mg L^{-1} , $Ab_i = 0,286$) pour pH 7, $d = 2,5 \text{ cm}$ et $t_{EC} = 30 \text{ min}$.	147

Tableau 5.4 Effet du temps sur l'EC de solution d'AH (10 mg L^{-1} , $Ab_i = 0,286$) pour pH 7, $d = 2,5 \text{ cm}$ et $i = 33,3 \text{ A m}^{-2}$. 147

Tableau 5.5 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du Barrage Ghrib brute et traitée par EC aux conditions optimales et leurs normes acceptées (proches des normes de l'OMS, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction). 152

Tableau 5.6 Conditions initiales et finales à trois voltages différents de tension appliquée pour EC d'eau du Barrage Ghrib (E est le voltage et I est l'intensité du courant, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction). 155

Tableau 5.7 Conditions initiales et finales d'EC de l'eau du Barrage Ghrib à $E = 15 \text{ V}$ pour quatre temps t_{EC} 15, 30, 45, et 60 min (I est l'intensité de courant, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction). 156

Tableau 5.8 Conditions initiales et finales pour optimisation de distance entre les deux électrodes pour EC de l'eau du Barrage Ghrib ($E = 15 \text{ V}$ et $t_{EC} = 45 \text{ min}$, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction). 157

Tableau 7.1 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du Barrage Ghrib (05/05/07) et l'eau du Barrage Boukerdène (13/05/07) et leurs normes acceptées (proches des normes de l'OMS). 175

Tableau 7.2 Réduction d'AH en fonction de débit d'écoulement Q et densité de courant i . 180

Tableau 7.3 Domaine d'étude du plan de Doehlert. 181

Tableau 7.4 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en aluminium. 182

Tableau 7.5 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en aluminium. 183

Tableau 7.6 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal) avec électrodes en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 183

Tableau 7.7 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 184

Tableau 7.8 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en fer ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 184

Tableau 7.9 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes mixtes: anode en acier inoxydable et cathode en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 185

Tableau 7.10 Coefficients et écart-types des coefficients pour BI-EC pour $C_0 = 15$ et 20 mg L^{-1} . 188

Tableau 7.11 Coefficients et écart-types des coefficients pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal et direct: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 188

Tableau 7.12 Résidus pour BI-EC ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$). 191

Tableau 7.13 Résidus pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 191

Tableau 7.14 Résidus pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 191

Tableau 7.15 Résidus pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en aluminium ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). 192

Tableau 7.16 Tableau récapitulatif d'analyse des variances, point optimal, tension optimale et les coefficients des procédés BI-EC et TM-BIEC. 199

Tableau 7.17 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du Barrage Boukerdène (13/05/07), l'eau traitée à la Station Sidi Amar (SA), et les eaux traitées par BI-EC (BI-EC ¹ : Al-Al, BI-EC ² : Inox-Al), TM-BIEC à trajet hélicoïdal (TM-BIEC-TH: Al-Al) TM-BIEC à trajet direct (TD ¹ : Fe-Fe, TD ² : Al-Al, TD ³ : Fe-Al) et leurs normes acceptées (NA, normes admises proches des normes de l'OMS).	210
Tableau 7.18 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau brute du Barrage Ghrib (05/05/07) et de l'eau traitée par TM-BIEC à trajet direct (TD) et leurs normes acceptées (proches des normes de l'OMS).	211
Tableau 7.19 Réduction de la turbidité en fonction du type de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	211
Tableau 7.20 Valeurs de pH final pour chaque type de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	213
Tableau 7.21 Évolution de la conductivité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	214
Tableau 7.22 Réduction de TH en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	215
Tableau 7.23 Taux de réduction de MO en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).	215

INTRODUCTION

Le traitement de l'eau a effectivement trois principaux objectifs, à savoir

- fournir une eau saine,
- fournir une eau esthétiquement agréable, et
- s'assurer que la technologie appliquée ne crée pas davantage de problèmes.

Pour satisfaire ces objectifs, il y a évidemment plusieurs problèmes à résoudre. Notre compréhension des problèmes change avec le temps et ceci peut créer une conception différente de la technologie qui a été appliquée et l'importance des problèmes liés aux procédés. Il est clair que l'élimination ou inactivation de microorganismes pathogènes par filtration ou désinfection a été et continue d'être l'exigence clé pour assurer une eau saine. Le besoin d'enlever les composés responsables de goût et odeur, qu'ils soient d'origines naturelles ou artificielles, devient une importante exigence additionnelle aux procédés de traitement conventionnels. Puisque la méthodologie analytique s'est nettement améliorée et nous nous rendons compte de la contamination de notre environnement - en particulier l'environnement aquatique, ceci conduit à un intérêt, très vaste même, dans les procédés améliorés pour enlever ces polluants de nos approvisionnements en eau. Pendant tout ce temps, les inquiétudes ont été élevées au sujet des conséquences sanitaires de polluants organiques à l'état de traces et ceci a conduit à un soupçon augmenté de la sûreté de systèmes d'alimentation en eau [1].

Le souci à l'égard de la contamination par microorganismes pathogènes est toujours présent, particulièrement dans les systèmes reliés aux sources d'eaux de surface. Les virus ont été le principal souci pour plusieurs années – la plus grande résistance de quelques uns aux procédés de désinfection communément utilisés étant le principal problème. Cependant, *Cryptosporidium* a changé la scène et a clairement placé une nouvelle dimension sur traitement d'eau. À ce moment, on ne peut effectivement compter sur la désinfection et on a besoin de s'assurer que les procédés d'élimination physiques soient optimaux. Les dispositions de traitement d'eau considérées précédemment adéquates dans certains cas ne sont peut-être plus satisfaisantes où les défis de ce pathogène sont élevés [1].

Les macromolécules organiques sont fréquentes dans les systèmes aquatiques. Elles peuvent influencer une variété de processus dans les systèmes naturels et technologiques y

compris (i) coagulation naturelle et décantation dans les eaux de surface, (ii) transport particulaire et précipitation dans les eaux souterraines, (iii) colmatage ou encrassement (*fouling*) de membranes de microfiltration, ultrafiltration, et osmose inverse, (iv) fixation microbienne, (v) séparation huile-eau, (vi) épuration chimique d'eaux usées, et (vii) une variété de processus en traitement d'eau. Considérant traitement d'eau seul, la matière organique naturelle (MON) peut avoir les effets suivants:

- Elle est la matière progénitrice pour la formation de trihalométhanes (THM) et plusieurs autres produits halogénés dans la désinfection d'eau par chlore.
- Elle établit le plus souvent les dosages de coagulant (type et concentration) en filtration conventionnelle, directe, et de contact. Puisqu'elle établit les conditions nécessaires de coagulant, elle peut limiter la gamme d'application de procédés de filtration directe et de contact en contrôlant la quantité de matière solide à enlever en filtration.
- Elle affecte la structure d'agrégat, les propriétés de boue, et les quantités de boue.
- Elle exige une demande plus importante de Cl₂, O₃, et autres oxydants.
- Elle peut avoir des effets substantiels, qui peuvent être prédominants, sur les capacités d'adsorption et cinétiques d'adsorption quand des lits de charbon activé granulaire sont utilisés.
- Elle est une source importante de carbone et énergie responsables du colmatage biologique (*biofouling*) dans les lits de charbon activé, les systèmes de distribution, et les procédés membranaires.
- Elle contribue nettement au colmatage non biologique et chute de flux dans procédés membranaires [2].

Probablement plus que n'importe quel autre paramètre de qualité d'eau, considéré isolément y compris turbidité, la MON établit conception et performance d'usines de traitement d'eau. Elle doit avoir plus d'attention en recherche et en pratique [2].

Les substances humiques (SH), souvent désignées également par MON, sont des constituants naturels de poids moléculaire élevé d'eaux de surface qui donnent à l'eau une coloration jaunâtre-brunâtre. Elles se présentent comme une conséquence d'extraction à partir de résidus de plantes et terre. Dans les régions à humidité élevée et température variant autour du point de congélation, des bruyères sont formées, et c'est particulièrement à partir de ces régions que l'eau avec une teneur élevée en MON s'écoule [3].

Quand une eau humique est à utiliser pour approvisionnement en eau potable, il y a plusieurs raisons pour le besoin de son traitement ; mais les raisons peuvent être principalement classées en trois: raisons esthétiques et organoleptiques, raisons apparentées à

la santé, et raisons économiques et pratiques. C'est un défi aux Ingénieurs et Scientifiques de traitement d'eau de développer des méthodes efficaces pour l'élimination de SH d'eau [3].

Par voie de conséquence, une *tolérance zéro* vis-à-vis de la MON dans l'eau traitée doit être fixée comme objectif.

C'est dans cet objectif que cette Thèse de doctorat s'inscrit, dont le thème concerne l'élimination des substances humiques par électrocoagulation (EC) assistée d'un traitement magnétique de l'eau.

En parlant de coagulation, le Chapitre 1 lui est consacré constituant une distillation des connaissances sur ce procédé, fort essentiel pour le traitement de l'eau conçu, d'ailleurs, spécialement pour éliminer la turbidité de l'eau, en se basant sur les mécanismes régissant l'élimination de la MON qui constitue le thème principal du Chapitre 2. Un procédé « *films* » de la coagulation est connu sous le nom d'EC, coagulation avec champ électrique en termes *simplifiés*, revêtant beaucoup d'importance vis-à-vis de la MON, sera développé au Chapitre 3. Un processus aussi ancien, aussi magique que mystérieux, le magnétisme, sera traité en Chapitre 4 d'une manière générale et d'une manière relative au traitement de l'eau.

La partie expérimentale de cette Thèse traitera tout d'abord l'EC d'une solution d'acide humique (AH) en discontinu utilisant des électrodes en aluminium en premier lieu, ensuite l'EC de l'eau du Barrage Ghrib en discontinu utilisant des électrodes en fer (Chapitre 5), et puis l'EC en tant que désinfectant d'une culture d'*Escherichia coli* et deux eaux de surface (Chapitre 6). En dernier lieu, le procédé combiné traitement magnétique-EC en série sera étudié dans l'élimination d'AH et traitement de deux eaux de surface (Barrages Ghrib et Boukerdène) (Chapitre 7).

CHAPITRE 1 COAGULATION

1.1 Introduction

Le but général de traitement de l'eau ne peut être mieux exprimé que dans le premier connu brevet sur le sujet, accordé à William Walcott en Angleterre en 1675: "... *sur l'art de rendre eau polluée convenable pour usage, et ... fraîche, propre et saine en très grandes quantités, par des moyens d'un prix très peu élevé et faciles pouvant être faits et pratiqués très rapidement...*" [4].

En traitement d'eau, l'une des plus efficaces et économiques opérations unitaires est le procédé de coagulation. Il est utilisé pour déstabiliser les particules en suspension et réagir avec la matière organique dissoute dans l'eau brute avant décantation et filtration [5-7]. Par incorporation de substances dispersées dans des matrices chimiques ou leur fixation les unes sur les autres ou sur précipités flocculants, les agglomérats résultants deviennent plus larges et plus lourds et, par conséquent, plus sédimentables et plus filtrables. En quelques mots, coagulation est ainsi donc préparation de matières en suspension indésirables pour séparation de phase [5]. Une coagulation convenable est essentielle pour une bonne performance de filtration et pour un contrôle de sous-produits de désinfection (SPD). Optimiser la coagulation est la manière la plus économique pour diminuer la turbidité de l'eau traitée et les niveaux de SPD [7].

Ce chapitre tente de résumer la chimie de la coagulation nécessaire à l'optimisation de la coagulation pour éliminer à la fois turbidité et carbone organique, et présente les règles directrices et les stratégies pour choisir le meilleur coagulant et maintenir à jour les meilleures conditions de coagulation pour l'eau brute [7].

La première section de ce chapitre donne un compte rendu sur la chimie fondamentale de coagulants, colloïdes et matière organique naturelle (MON). Une récente recherche sur la solubilité de coagulant et les espèces chimiques formées après l'ajout de coagulant à l'eau brute est analysée et l'extension de cette recherche aux applications de traitement d'eau est discutée. Les coagulants conventionnels tels qu'alun et chlorure ferrique, aussi bien que de plus récents coagulants tels que chlorure de polyaluminium sont inclus dans cette discussion.

Le comportement chimique de particules et MON et les interactions chimiques entre coagulants et ces polluants sont également décrits. Le rôle du pH est mis en évidence [7].

1.2 Fondements de la coagulation

La coagulation implique des réactions entre coagulants chimiques, molécules de MON, et les surfaces de particules. Cette section examine la chimie fondamentale de particules, MON, coagulants et décrit les mécanismes de coagulation (Figure 1.1) à travers lesquels les réactions se produisent [7].

1.2.1 Définition de la coagulation

Clarifier une eau, souvent de surface, ou, en d'autres termes, la débarrasser de toute matière cause de trouble voire de couleur, tel est l'enjeu majeur de son traitement.

Les procédés de séparation solide-liquide, décantation et filtration en guise d'exemple, peuvent contribuer, à un degré non négligeable, à cette clarification, mais ils n'éliminent ni les colloïdes ni les matières organiques dissoutes.

Ces colloïdes ou quasi-colloïdes étant tantôt de nature minérale, comme les particules argileuses, tantôt de nature organique, comme les macromolécules d'origine végétale ou animale, peuvent être éliminés par un traitement physico-chimique de *coagulation* et *floculation* [8].

Le processus complexe faisant intervenir, en premier lieu, la déstabilisation d'un système colloïdal et, en second lieu, l'agglomération des particules est appelé: *coagulation* et *floculation* [8-10].

Enlever turbidité et matière organique d'approvisionnements d'eau implique combattre impuretés qui sont négativement chargées à des niveaux de pH naturels et ont formé une dispersion stabilisée:

- La première étape est de déstabiliser la dispersion et coaguler les polluants; cette étape est généralement faite par l'ajout d'espèces positivement chargées en quantités appropriées pour neutraliser la charge sur les impuretés (qui les empêche de s'agglomérer [11]) [12].

- Une étape de floculation est alors utilisée pour rassembler les particules de telle sorte que de plus larges floccs soient produits [12].

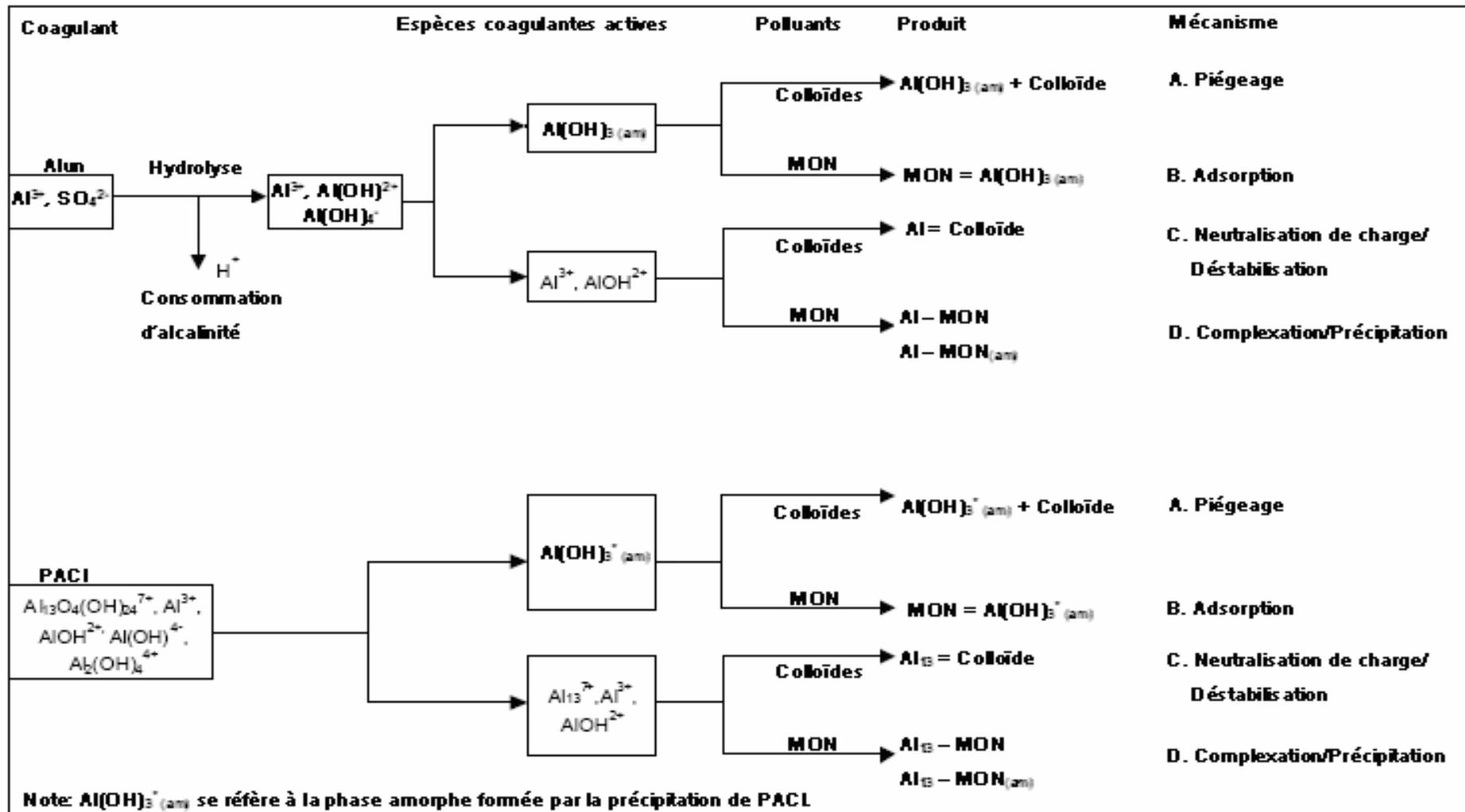


Figure 1.1 Vue conceptuelle de réactions de coagulation [7].

La *coagulation* amorce l'interaction de petites particules pour former de plus larges particules. Pratiquement, le terme *coagulation* se réfère à l'addition de coagulant, c'est-à-dire, l'addition d'une substance qui formera les produits d'hydrolyse qui produisent la coagulation, la déstabilisation de particules et les collisions interparticulaires [13].

La *floculation* est le processus physique de production de contacts interparticulaires qui aboutissent à la formation de larges particules, alors que la *décantation* est un processus de séparation solide-liquide, dans lequel les particules sédimentent sous l'effet de la force de gravité [13].

Dans le langage d'industrie d'eau, les termes *coagulation* et *floculation* ne sont pas synonymes: *coagulation* est utilisée pour décrire le processus par lequel la dispersion originale est déstabilisée en surmontant les forces qui maintiennent la stabilité, tandis que *floculation* décrit le processus grâce auquel les particules déstabilisées se relient entre elles pour former de plus larges agglomérats [12].

Cette terminologie peut être adoptée, bien qu'il doive être établi que les deux processus puissent avoir lieu à la suite de l'addition d'un polymère organique seul au lieu d'un sel inorganique suivi par un polymère [12].

1.2.2 État colloïdal

La turbidité est une mesure de la limpidité relative de l'eau. La turbidité de l'eau vient de la présence de diverses matières en suspension et de matières colloïdales comme le limon, l'argile, des matières organiques et inorganiques en fines particules, le plancton et d'autres microorganismes. La turbidité n'est toutefois pas une mesure directe des matières en suspension dans l'eau, mais plutôt une mesure de leur effet de diffusion sur la lumière. La turbidité de l'eau brute peut varier de moins de 1,0 NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) à plus de 1000 NTU. La taille des particules qui causent la turbidité de l'eau peut aller des dimensions colloïdales (environ 10 nm) à 0,1 mm de diamètre. On peut diviser ces particules en trois grandes catégories: les argiles, les particules organiques produites par la décomposition de débris végétaux et animaux, et les particules fibreuses des minerais d'amiante. Le diamètre maximal des particules argileuses est habituellement d'environ 0,002 mm, mais il peut atteindre 0,02 mm. Les organismes biologiques peuvent aussi causer de la turbidité [14].

Les particules présentes dans les eaux naturelles sont composées principalement de particules de sol érodé provenant des environs. Les fractions plus grossières de sable et de limon sont enrobées, au moins partiellement, de matières organiques. Les particules d'argile

sont formées de minéraux argileux, habituellement des phyllosilicates, ainsi que de matériaux non argileux comme des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, du quartz, de la silice amorphe, des carbonates et du feldspath. Les argiles et les particules organiques forment souvent des agents complexes. Dans une certaine mesure, la distinction entre les composants organiques (humiques) et les composants inorganiques est artificielle lorsque l'on considère le comportement des matières en suspension. Les substances humiques (SH) ont toutefois une capacité d'adsorption beaucoup plus grande que les argiles, soit 870 méq/100 g contre 80 à 100 méq/100 g, et il est probable que l'effet des composants humiques prédominera dans de nombreux cas [14].

D'autres particules peuvent être présentes dans l'eau brute ou les approvisionnements en eau potable, comme les divers minéraux naturels fibreux à base de silicate hydraté connus sous le nom d'amiante. La turbidité peut aussi être attribuable à la présence de précipités inorganiques comme des oxydes et des hydroxydes métalliques (fer ou manganèse) et d'organismes biologiques comme les algues, les cyanobactéries, le zooplancton et les bactéries filamenteuses ou les macrobactéries. Vu les nombreux types de particules et leurs répercussions sur le procédé de traitement, il faut contrôler au moins une fois par jour, et de préférence plus souvent, la turbidité de l'eau non traitée [14].

L'état colloïdal (Figure 1.2) est, généralement, associé à des particules de dimension allant de 2 nm à 0,5 μm [8] (ou 0,01 nm à 10 μm [15] ou 0,1 à 2 μm [16]). Selon Wilkinson et al. (1997) [17], un colloïde est une entité non dissoute, défini pratiquement entre 1 nm et 1 μm , et une particule est une entité qui est suffisamment large pour sédimenter sans coagulation, définie pratiquement supérieure à 1 μm , alors qu'un élément est dissous si sa dimension est inférieure à 1 nm [17]. Des études ont révélé que 90% des particules responsables de la couleur (composés organiques) avaient un diamètre supérieur à 3,5 nm; ces particules sont donc des colloïdes beaucoup plus petits que les particules de glaise (de diamètre de l'ordre de 1 μm) responsables de la turbidité [18].

Les systèmes colloïdaux, d'une grande stabilité, induisent des phénomènes de surface qui prennent le pas sur les forces de pesanteurs. Seuls les artifices chimiques, électrochimiques ou thermiques regroupés sous le vocable de traitement physico-chimique permettront de déstabiliser ces particules [15].

Le domaine colloïdal comprend deux types de colloïdes, suivant leur comportement vis-à-vis du milieu dispersif:

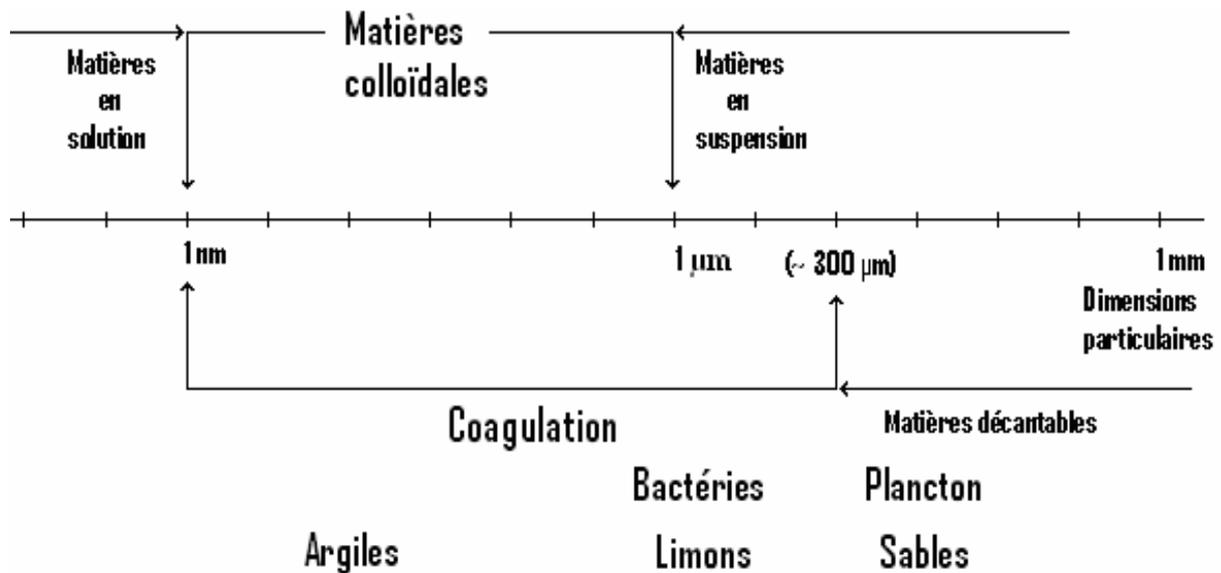


Figure 1.2 États dispersés – États dissous [19].

- Colloïdes hydrophiles: ce sont des particules qui possèdent une forte affinité pour les molécules d'eau (réagissent avec l'eau [10]) du fait qu'elles sont entourées par une enveloppe de molécules d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements $-NH_2$, $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, SO_3H et OPO_3H_2 [20], totalement ou partiellement ionisés [15]; les particules hydrophiles déshydratées se dispersent spontanément dans l'eau et sont entourées de molécules d'eau qui préviennent tout contact ultérieur entre ces particules [18]; elles sont souvent d'origine biologique [20]: protéines, polysaccharides, lignine, matière humique, savons, détergents synthétiques etc.; elles sont plus difficiles à déstabiliser que les hydrophobes, il faudra les désolvater pour permettre leur agglutination [8, 15].
- Colloïdes hydrophobes: ce sont des particules qui ont peu ou pas [15] d'affinité pour l'eau (ne réagissent pas avec l'eau [10]) et dont la stabilité est due à la charge électrique développée par des particules, qui engendre une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération [15]; les particules hydrophobes ne sont pas entourées de molécules d'eau, leur dispersion dans l'eau n'étant pas spontanée, on doit la faciliter à l'aide de moyens chimiques ou physiques [18]: fines particules de silice, boue [20], maints précipités colloïdaux, et en moindre degré particules d'argile (la plupart des argiles naturelles [10]); elles sont concernées par la théorie de la double couche [8].

Les colloïdes hydrophiles et hydrophobes ont les uns et les autres des charges de surface [20]. En fait, peu de particules sont exclusivement hydrophobes ou hydrophiles: on

retrouve plutôt des particules hydratées à différents degrés [18] et on peut trouver tous les comportements intermédiaires possibles [15].

Dans les eaux naturelles, la plupart des particules colloïdales y comprises les bactéries se trouvent chargées négativement. En effet, les propriétés électriques de surfaces de cellules bactériennes sont liées à la composition chimique de la paroi bactérienne. La charge dans la matrice de la paroi cellulaire provient de groupes de caractère acide tels que carboxyles, phosphates, et groupes aminés, qui peuvent être présents en grandes concentrations. La plupart des parois bactériennes contiennent des concentrations plus élevées de groupes anioniques que cationiques, ce qui se traduit par une charge de paroi cellulaire négative (avec une densité de charge de paroi cellulaire pouvant être aussi élevée que $0,5 - 1,0 \text{ C m}^{-2}$) au pH neutre [21, 22].

1.2.3 Impuretés insolubles

Les particules ténues provoquent turbidité et matière particulaire en suspension. Elles sont un composant important de toutes les eaux naturelles et doivent être enlevées d'eau à traiter parce que les microbes adsorbés sur la surface des particules peuvent être protégés contre l'action de désinfection par un revêtement de boue, ou les particules elles-mêmes peuvent être de réelles bactéries ou kystes de protozoaires tels que *Giardia lamblia* ou *Cryptosporidium*. Les niveaux typiques sont $2 - 200 \text{ mg L}^{-1}$, même s'ils peuvent être aussi élevés que $200\,000 \text{ mg L}^{-1}$ dans les rivières de débordement. Les particules sont hétérogènes en taille et constitution chimique, et comprennent principalement composés inorganiques comme silice, aluminosilicates, oxydes de fer et manganèse. Elles peuvent avoir une substantielle teneur organique et biologique, typiquement $1 - 20\%$ [12].

Le potentiel de charge de surface est un important paramètre influençant stabilité colloïdale et comportement d'adsorption. Il peut être contrôlé via microélectrophorèse de particule, et dans les systèmes naturels il est invariablement négatif, quelle que soit la nature de la particule primaire. Il diminue en grandeur au fur et à mesure que la force ionique de l'eau augmente. La charge sur les particules semble être dominée par une couche adsorbée de MON, de même que par la salinité et la concentration de cations divalents dans l'eau. Les SH peuvent s'adsorber sur les particules via ions métalliques de surface:



Puisqu'il y'a d'autres groupes carboxylates sur la même molécule organique qui ne sont pas liés au métal, la charge globale sur la particule est finalement négative. Le revêtement de matière organique a une forte répercussion sur la quantité de coagulant requise et la vitesse de coagulation ralentissant la dernière profondément à faibles salinités, mais ayant moins d'un effet au fur et à mesure que la salinité augmente [12].

1.2.4 Matière inorganique soluble

Les sels dissous communs sont acceptables jusqu'à certaines limites imposées. Il y'a des métaux lourds sous formes cationique et anionique, aussi bien qu'anions métalloïdes, qui peuvent être naturels en origine mais ils sont plus fréquemment un résultat d'exploitation minière et fabrication. Un sous-produit d'agriculture qui a des conséquences sur eutrophisation d'eaux naturelles est la présence d'ammoniaque, nitrate et phosphate dans l'eau rejetée. Plusieurs de ces polluants sont enlevés par traitements physico-chimiques. Les métaux lourds cationiques peuvent être précipités sous forme d'hydroxyde, sulfure ou carbonate. Les espèces anioniques telles qu'arséniate, sélénate et leurs formes réduites sont adsorbables sur oxydes métalliques, et phosphate peut être précipité en tant qu'espèces d'aluminium, ferrique ou calcium [12].

1.2.5 Charges électriques et double couche

Une des caractéristiques des particules colloïdales est de posséder une charge électrique de surface. Globalement, cette charge électrique superficielle est le plus souvent négative et est due à l'ionisation partielle d'un ou plusieurs groupements constituant les matières colloïdales. Il s'établit un équilibre physico-chimique entre les ions de surface et ceux contenus dans le liquide interstitiel. Dans certains cas, la charge superficielle résulte de l'adsorption préférentielle de certains ions [15].

La charge électrique superficielle détermine un potentiel ψ de la phase solide. Son contact avec une solution électrolytique va engendrer des déplacements d'ions sous l'effet du champ de surface électrostatique. Les ions chargés de même signe que la paroi de la particule seront repoussés par celle-ci, les autres étant attirés. Autour de la particule va s'établir une distribution spatiale des ions dont l'équilibre résulte de l'action conjuguée des forces électrostatiques et des forces d'agitation thermique (Figure 1.3 (a)) [15].

Pour expliquer la déstabilisation des particules, et la formation du floc, la théorie fait appel à la double couche électrique. Chaque particule colloïdale possède, généralement, une charge négative. Cette charge électrique, dite primaire, située à sa surface, attire les cations,

en solution dans l'eau, formant ainsi la couche fixe de Helmholtz (1879) [9, 18]. À leur tour, les ions positifs, qui adhèrent fortement à la particule, attirent des anions accompagnés d'une faible quantité de cations; c'est la couche diffuse de Gouy [9]. La couche fixe et la couche diffuse forment ainsi la double couche de Stern [9] (Figure 1.3).

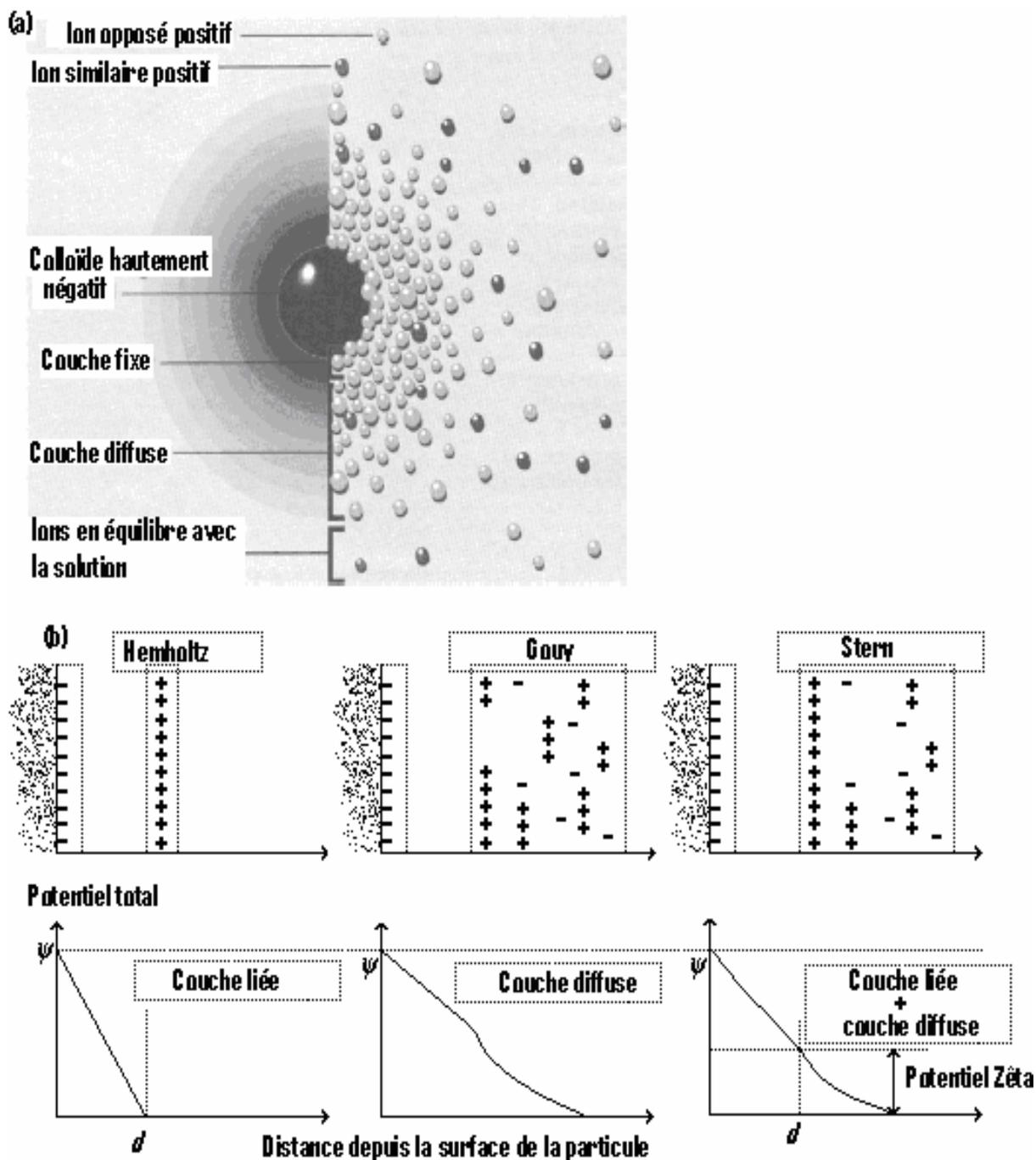


Figure 1.3 (a) Schéma d'une particule colloïdale [23]. (b) Représentation schématique de la distribution des ions et du potentiel dans la double couche selon les diverses théories – d : épaisseur de la couche liée [9].

Le potentiel au niveau de la surface de la couche liée est appelé potentiel Zêta (Figure 1.3 (b)) ou potentiel électrocinétique, car c'est à ce niveau, plan de cisaillement [8], que se fait la séparation entre les molécules qui se déplacent avec la particule sous l'effet d'un champ électrique et celles qui restent au sein de la solution. Pour une particule hydrophobe, ce plan est situé à la limite de la couche liée, alors que pour une particule hydrophile, il est situé à la limite extérieure de la couche d'eau liée à la particule [18]. C'est donc le potentiel Zêta qui détermine la mobilité électrophorétique (ME) de la particule [9].

Pour des colloïdes, dans une source d'eau naturelle ayant un pH compris dans une zone de 5-8, le potentiel Zêta est de l'ordre de -14 à -30 mV (selon [18], pour une particule hydrophobe, ce potentiel Zêta est de l'ordre de -50 à -100 mV). Plus le nombre est négatif, plus la charge de la particule s'intensifie. Au fur et à mesure que le potentiel Zêta diminue, les particules peuvent s'approcher les unes des autres plus étroitement, ce qui accroît la probabilité de collisions. Dans un système de clarification conventionnel, à un pH de 6-8, les coagulants fournissent des charges positives pour réduire le potentiel Zêta négatif [10].

Le potentiel électrostatique en fonction de la distance (Figure 1.3 (b)) est par ailleurs influencé par la force ionique de l'eau. On peut calculer cette force ionique à l'aide de l'Équation suivante [18]:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_n C_n Z_n^2 \quad (1.2)$$

Où μ = force ionique (mol L^{-1})

C_n = concentration de l'ion n (mol L^{-1})

Z_n = valence de l'ion n .

On a remarqué qu'une augmentation de la force ionique avait pour effet de comprimer la couche diffuse vers la particule. Dans ce cas, le potentiel électrostatique chute plus rapidement, ce qui réduit le potentiel Zêta des particules hydrophobes. Pour les particules hydrophiles, il faut plutôt agir sur la couche d'eau liée lorsqu'on veut favoriser leur agglomération [18].

1.2.6 Paramètres de stabilisation des colloïdes

Les systèmes colloïdaux sont difficiles à traiter et cela à cause de leur stabilité due à:

- la faible taille des particules,
- la faible vitesse de sédimentation rendant ainsi leur chute quasi-impossible par agitation thermique (mouvement Brownien),

- une densité proche de celle du liquide de dispersion,
- l'existence de charges électriques portées à la surface de la phase solide provoquant ainsi des répulsions interparticulaires,
- l'hydratation de la surface des particules hydrophiles [8].

1.2.7 Mécanismes de coagulation et floculation

1.2.7.1 Généralités

Les eaux naturelles contiennent donc une très large variété d'impuretés particulières. Celles-ci comprennent substances inorganiques telles qu'argiles et oxydes métalliques, divers colloïdes organiques et microbes tels que virus, bactéries, protozoaires et algues. Les particules aquatiques couvrent une large gamme de tailles de particules, des dimensions à partir de nm vers mm et présentent un défi important en technologie de traitement d'eau. Pour des particules plus petites, l'efficacité de séparation peut être grandement améliorée par agrégation pour donner une taille augmentée (coagulation et floculation) [24].

Sur la gamme habituelle de pH d'eau naturelle (c'est-à-dire, 5-9), les particules portent presque toujours une charge de surface négative. Ceci peut être parce que le pH d'eau est au-dessus du point isoélectrique, qui est d'habitude le cas pour particules d'origine biologique. Même pour particules minérales avec un point isoélectrique assez élevé, l'adsorption de matière organique naturelle donne d'habitude une charge de surface négative. À cause de leur charge de surface, les particules aquatiques sont souvent colloïdalement stables et résistantes à agrégation. Pour cette raison, les coagulants sont exigés pour déstabiliser les particules [24].

Selon les idées classiques de stabilité colloïdale, la déstabilisation peut être produite par soit:

- une augmentation en force ionique, donnant un peu de réduction dans le potentiel Zêta et une épaisseur réduite de la partie diffuse de la couche double électrique, soit
- adsorption spécifique d'ions opposés pour neutraliser la charge de particule.

Dans l'un et l'autre cas, les additifs efficaces pour particules négatives devraient être sels avec cations grandement chargés. Il est improbable qu'une suffisante augmentation en force ionique soit une méthode de déstabilisation pratique, mais adsorption d'ion opposé est beaucoup plus prometteuse, puisque seulement de petites quantités d'additif devraient être d'habitude suffisantes. Les sels d'aluminium et fer donnent des produits d'hydrolyse cationiques qui sont fortement adsorbés sur particules négatives et peuvent donner déstabilisation efficace. Les additifs polymériques peuvent également être utilisés pour produire agrégation de particules et ils peuvent agir par *pontage de polymère* ou neutralisation

de charge (y compris effets de 'plaque électrostatique'). L'action de coagulants métalliques hydrolysants peut impliquer des mécanismes similaires [24].

L'élimination de MON dissoute, et particules colloïdales, lors de coagulation et floculation d'eau brute est pensée se produire à travers quatre mécanismes primaires:

- Piégeage.
- Adsorption.
- Neutralisation de charge/déstabilisation.
- Complexation/précipitation.

Ces mécanismes, présentés dans la Figure 1.1, ont été largement étudiés [7, 25-28].

Les deux mécanismes les plus cités pour expliquer les phénomènes observés sont:

- 1) adsorption d'espèces d'hydroxyde métallique chargées positivement, solubles, ou bien monomériques ou bien polymériques, conduisant à neutralisation de charge (diminution du potentiel Zêta [15]) de matière colloïdale chargée négativement [29]; ce mécanisme est souvent cité sous le terme *adsorption et neutralisation de charge* [18].
- 2) À des doses beaucoup plus élevées de coagulant, la formation de précipité d'hydroxyde métallique en quantités suffisantes pour induire "sweep flocc" qui piège et enlève la matière colloïdale originale [29]; ce mécanisme est souvent cité sous le terme *emprisonnement des particules dans un précipité* [18]. Selon Cathalifaud et al. (1992) [30], par la précipitation de colloïdes sur la surface chargée positivement de l'hydroxyde métallique, la neutralisation de charge peut être partiellement provoquée.

Au voisinage de pH neutre, l'un et l'autre Al(III) et Fe(III) ont une solubilité limitée à cause de la précipitation d'un hydroxyde amorphe. Celui-ci peut jouer un très important rôle en processus pratiques de coagulation et floculation. Positivement chargées, les particules précipitées peuvent se déposer sur particules d'impuretés (hétérocoagulation) donnant en plus la possibilité de neutralisation de charge et déstabilisation. Une possibilité supplémentaire est que précipitation de surface d'hydroxyde peut avoir lieu avec des conséquences similaires. De façon plus importante en pratique, la précipitation d'hydroxyde conduit à la possibilité de *sweep flocculation* (floculation par balayage ou piégeage). Dans cette *sweep flocculation*, des particules d'impuretés deviennent prises au filet dans le précipité grandissant et ainsi efficacement éliminées. Ces additifs peuvent également éliminer MON dissoute, soit par neutralisation de charge pour donner des formes insolubles, soit par adsorption sur hydroxyde métallique précipité [24].

1.2.7.2 Coagulation par neutralisation de charge

L'emploi des sels métalliques hydrolysables pour coagulation est une technologie acquise depuis longtemps, son mécanisme a été examiné d'une façon notable. Neutralisation de charge est apportée par l'addition de sels d'aluminium ou fer pour former des cations hydrolysés solubles et floccs d'hydroxydes métalliques, les quantités relatives sont dépendantes du pH de travail. Dans le cas d'aluminium, les espèces hydroxo monomériques comme AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ et Al(OH)_4^- sont formés presque instantanément. La précipitation de Al(OH)_3 commence après presque une seconde et est en cours. Le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ est également produit après presque une seconde, pendant que dans les minutes suivantes des formes polymériques aussi larges que $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ peuvent être formées.

Les produits d'hydrolyse polynucléaires peuvent être préparés en quantités significatives sous certaines conditions. Le mieux connu de ceux-ci est $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ou 'Al₁₃', qui peut être formé par neutralisation contrôlée de solutions de sels d'aluminium ou par plusieurs autres méthodes. Ce tridécamère a la structure également appelée 'keggin', se composant d'une unité tétraédrique centrale AlO_4^{5-} entourée par 12 octaèdres Al avec arêtes mises en commun. Les sites Al tétraédrique et octaédriques peuvent être facilement distingués dans le spectre ^{27}Al NMR. La structure a été également confirmée par méthodes de rayons-X à petit angle et par titrage potentiométrique. Sous conditions appropriées, Al₁₃ se forme assez rapidement et essentiellement irréversiblement, restant stable en solutions aqueuses pour de longues périodes. Le tridécamère a été détecté dans l'environnement aquatique naturel, une eau de sol forestier acide. L'unité Al₁₃ a un rayon ionique en solution d'approximativement 1,3 nm [24].

Plusieurs mécanismes ont été admis pour la coagulation de particules de turbidité et SH par ions d'aluminium. Ainsi, à pH 4 – 5, quand les acides organiques sont au moins 50% ionisés, il y a une réaction stœchiométrique pour précipiter un humate d'aluminium [12]:



À pH 5 – 6, les mêmes réactions se poursuivent, mais à travers espèces d'aluminium polynucléaires. À ces niveaux de pH et à des niveaux plus élevés encore, l'adsorption de matière organique sur hydroxyde d'aluminium se présente. Il a été proposé que ceci se produit par la réaction d'échange de ligand [12]:



La même réaction peut également avoir lieu avec les humates d'aluminium formés via l'Équation (1.3) à partir de formes hydroxo mono- ou polynucléaires du cation aluminium. Normalement le niveau de pH est presque 5,5 pour aluminium et légèrement plus petit pour sels de fer. Le produit final est composé de floes d'hydroxyde d'aluminium chargés de matière humique et particules de turbidité. La prépondérance de l'hydroxyde du métal ne peut être prise comme preuve que la principale réaction est entre matière humique et $\text{Al}(\text{OH})_3$, comme représentée par l'Équation (1.4). Les deux mécanismes proposés pour coagulation avec sel d'aluminium de SH sont montrés dans la Figure 1.4 [12].

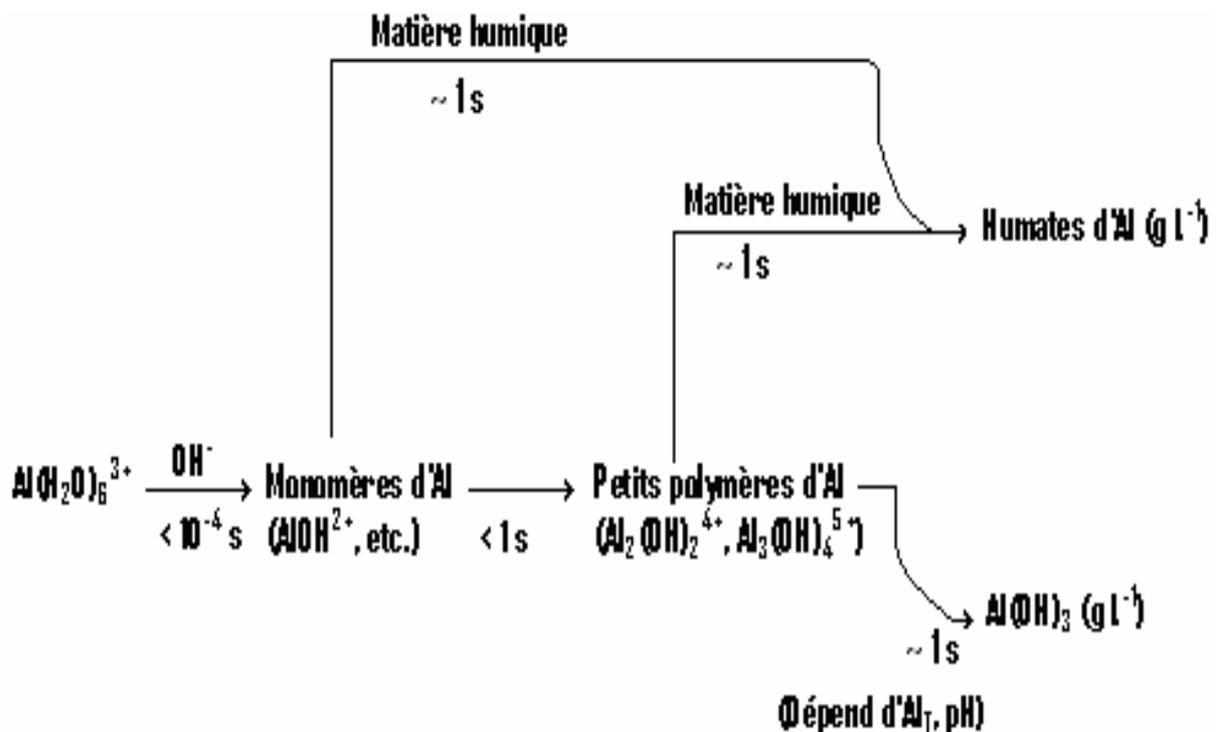


Figure 1.4 Processus pour la coagulation de SH par ions d'Al. La voie inférieure, aboutissant à la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, est favorisée par un COD élevé ou un pH au-dessus de près de 6. L'autre voie, aboutissant à la précipitation d'humate d'aluminium, est favorisée par un carbone organique dissous faible et un pH au-dessous de 6 [12].

Originellement utilisé comme alun dans le cas d'aluminium, le coagulant peut également être appliqué sous la forme de cation polynucléaire via polychlorure d'aluminium préformé ou le sulfate correspondant. Le sel résiduel est grandement réduit et il a été trouvé que l'usage de coagulant peut être jusqu'à 30% plus petit. Les espèces polymériques inorganiques ont une charge positive plus élevée et sont par conséquent plus efficaces dans la neutralisation de charge négative sur particules argileuses en suspension et MON. Ils sont plus efficaces pour eau froide et eau ayant de grands niveaux de produits organiques, et peuvent être employés sur une plus large gamme de pH qu'alun. Cependant, ils sont plus chers [12].

Aux très petites concentrations de métal, seulement les espèces solubles sont présentes—l'ion métallique hydraté et diverses espèces hydrolysées, qui, supposant seulement formes monomériques dépendront de pH de solution. Il est généralement supposé qu'espèces cationiques hydrolysées telles qu' $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ soient adsorbées plus fortement sur surfaces négatives que l'ion métallique hydraté libre. Les ions métalliques adsorbés peuvent être dans la forme de complexes de sphère externe ou sphère interne. Dans le premier cas, il y'a au moins une molécule d'eau séparant le cation de la surface, c'est-à-dire le cation retient sa couche d'hydratation. Les complexes de sphère interne impliquent la coordination directe de l'ion métallique aux groupes de surface, avec pas d'eau intervenante [24].

Les modèles pour formation de complexe de surface (exemple, Stumm [24]), sont principalement pour surfaces d'oxyde métallique, et impliquent des paramètres spécifiques, tels que constantes de liaison. Le processus est analogue à la formation de complexe en solution et seulement la couverture en monocouche peut se produire. Cependant, il est connu que coagulants hydrolysants puissent neutraliser la charge de surface négative de plusieurs types de particule, y compris bactéries et argiles, et il est improbable que réaction de complexation spécifique fournisse une explication de tous les effets observés [24].

En général, la neutralisation de charge avec sels d'aluminium se produit à des concentrations de métal plutôt faibles—typiquement quelques μM au voisinage de pH neutre. Letterman et al. [24] trouvèrent que, pour plusieurs suspensions inorganiques à pH 6, la quantité d'aluminium exigée pour apporter la ME à zéro a été dans la région de $5 \mu\text{M}$ d'Al par m^2 de surface de particule. Ceci suggère que l'espèce neutralisante de charge efficace peut être particules d'hydroxyde colloïdales, qui devraient être chargées positivement jusqu'à approximativement pH 8. Même quand la solubilité d'hydroxyde globale n'est pas dépassée, une forme de *précipitation de surface* peut avoir lieu. James et Healy [24] parmi d'autres ont suggéré qu'adsorption d'hydroxyde soluble puisse conduire à une couche de précipité hydroxyde amorphe, par nucléation de surface et précipitation [24].

Un modèle de précipitation de surface a été proposé par Farly et al. [24] pour expliquer adsorption de cation sur surfaces d'oxyde. Dans ce modèle, quand des cations s'adsorbent sur la surface d'un minéral, un précipité du cation avec les ions constituants de la surface minérale peut se former à couverture de surface élevée. Ceci permet à la sorption de se produire à travers un continuum entre formation de complexe de surface et précipitation de solution globale de l'ion adsorbant. Au fur et à mesure que le cation est complexé à la surface, une nouvelle surface d'hydroxyde est formée. Dans le modèle, les cations à l'interface solide (oxyde) eau sont traités comme espèces de surface, alors que ceux qui ne sont pas en contact

avec la phase de solution sont traités comme espèces solides formant une *solution solide*. Dans ce cas, à faible concentration de cation adsorbant, la complexation de surface est le mécanisme dominant. Cependant, au fur et à mesure que la concentration du produit de sorption augmente, l'une et l'autre concentration de complexe de surface et la quantité du précipité de surface augmentent jusqu'à ce que les sites de surface deviennent saturés. La précipitation de surface devient ensuite le mécanisme de sorption dominant. En outre, au fur et à mesure que la précipitation de solution globale est approchée, la quantité du précipité de surface devient grande. Il s'ensuit que, au fur et à mesure que métal est adsorbé sur une surface, une nouvelle surface d'hydroxyde sera formée, permettant davantage de transfert de masse de métal vers la phase solide. Ceci peut donner une sorption à multicouche, par contraste avec formation de complexe de surface [24].

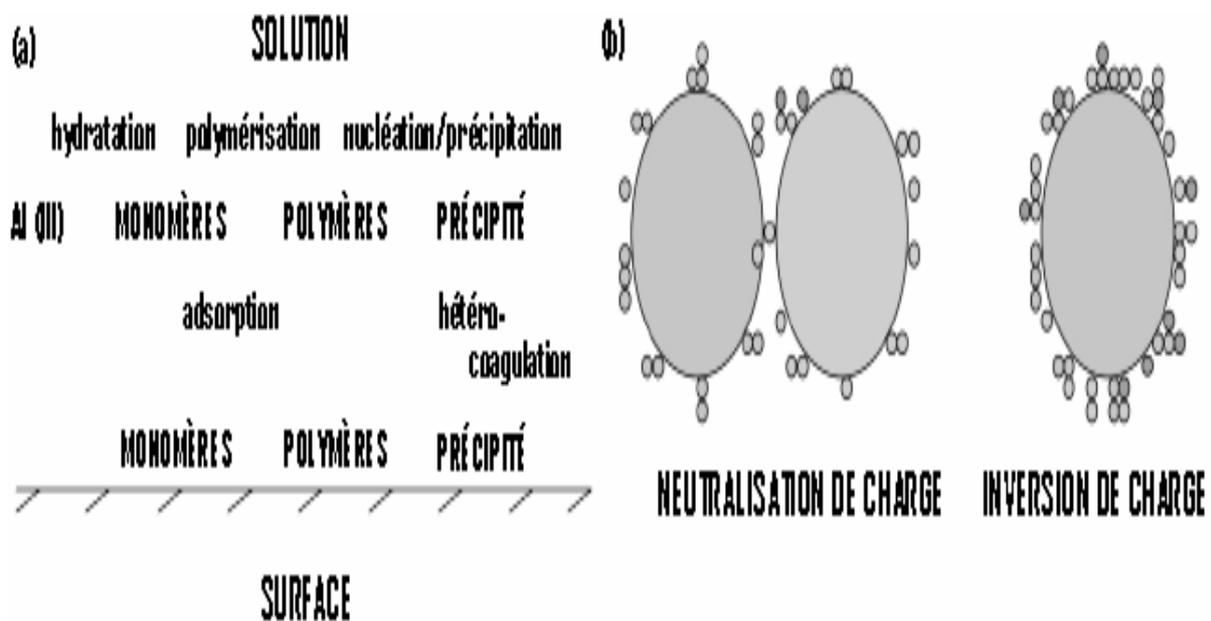


Figure 1.5 (a) Illustration schématique du concept de modèle Précipitation Charge Neutralisation (PCN). (b) Précipitation d'espèces d'hydroxyde métallique sur particules chargées de façon opposée, montrant neutralisation de charge et inversion de charge [24].

En pratique il est souvent tout à fait difficile de distinguer entre précipitation de surface et la précipitation de particules d'hydroxyde colloïdales qui ont été précipitées en solution globale. Une combinaison de ces effets est incluse dans le modèle *Précipitation Charge Neutralisation* (PCN), qui a été introduit par Dentel [24], pour expliquer coagulation par sels métalliques hydrolysants en traitement d'eau. Une illustration schématique des processus impliqués est donnée en Figure 1.5 (a). Le modèle PCN a été présenté sous une forme quantitative bien que cet aspect ne sera pas couvert ici [24].

D'après le modèle PCN, la coagulation avec sels d'aluminium ou fer implique trois étapes:

1. La déstabilisation commence après addition d'une dose de coagulant qui dépasse la *limite de solubilité opératoire* d'hydroxyde d'aluminium (ou fer).

2. Les espèces d'hydroxyde d'aluminium ou fer sont ensuite précipitées sur surfaces colloïdales, comme montrées dans la Figure 1.5 (a). Cette figure montre qu'hydroxyde métallique peut se retrouver finalement sur surfaces de particule par plusieurs voies possibles.

3. Sous conditions typiques, l'hydroxyde métallique est positivement chargé, alors que les particules colloïdales originales sont négativement chargées. Ainsi le processus de précipitation peut conduire à neutralisation de charge ou inversion de charge des particules colloïdales à certaines doses, comme montrées dans une manière simplifiée en Figure 1.5 (b) [24].

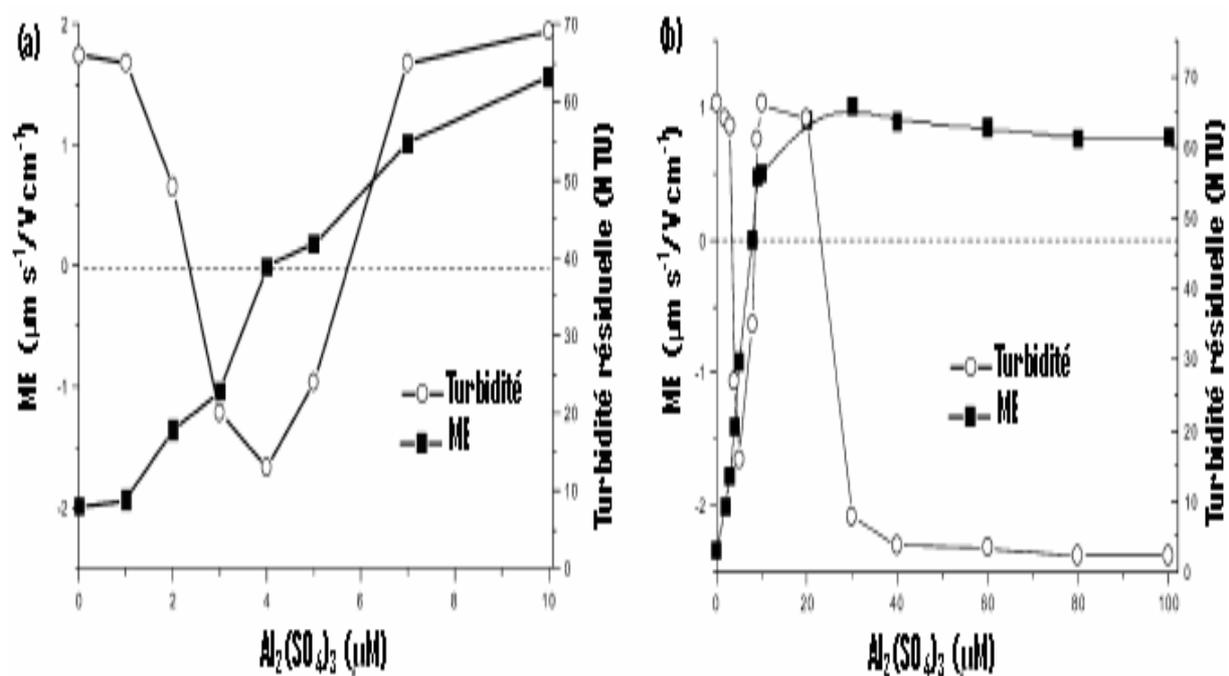


Figure 1.6 (a) ME et turbidité résiduelle pour suspensions de kaolin (50 mg L^{-1}) avec faibles dosages d'alun à pH 6. (b) Comme en (a), mais sur une plus large gamme de dosages d'alun et à pH 7 [24].

Si les espèces adsorbées positivement chargées sont sous la forme de régions isolées, ensuite une forme d'attraction 'plaque électrostatique' peut être importante, comme dans le cas de polyélectrolytes, même si ceci ne semble pas avoir été examiné avec méthode pour coagulants hydrolysants [24].

Il est important de noter que le modèle PCN ne considère pas précipitation d'hydroxyde globale et *sweep flocculation* [24].

Il n'y a pas de doute que, au dosage correct, neutralisation de charge par produits d'hydrolyse adsorbés et/ou précipité hydroxyde peut pousser particules négativement chargées à devenir déstabilisées et par conséquent à coaguler. Quand des mesures de ME sont faites, il est évident que le dosage de coagulation optimal corresponde à la condition où le potentiel Zêta des particules est proche de zéro. Quelques résultats pour suspensions de kaolin (50 mg L^{-1}) coagulées avec alun à pH 6, sont montrés en Figure 1.6 (a). Celle-ci montre la *turbidité résiduelle* des suspensions après conditions types d'agitation et décantation (*jar test*) aussi bien que la ME des particules, tout de suite après addition de coagulant. Puisque la turbidité résiduelle minimale se présente à approximativement $8 \mu\text{M Al}$, ceci est le 'dosage optimal' pour séparation de particule. La valeur de ME est très proche de zéro à ce point, indiquant que neutralisation de charge est responsable de la déstabilisation des particules d'argile. À des dosages d'alun légèrement plus élevés, la ME devient positive et la turbidité résiduelle augmente, indiquant qu'inversion de charge provoque restabilisation des particules. Des résultats très similaires ont été obtenus dans le cas du kaolin par Letterman et Vanderbrook [24].

À des valeurs de pH élevées, le dosage d'alun optimal augmente à cause de la charge positive diminuée des espèces adsorbées. Dans de tels systèmes, il apparaît que les propriétés électrocinétiques des particules soient très similaires à celles du précipité hydroxyde amorphe, avec un point isoélectrique dans la région de pH 8-9, suivant les anions présents en solution. Au voisinage du point isoélectrique, les particules ne deviennent pas positivement chargées, même à des dosages d'alun élevés et donc pas de restabilisation observée [24].

Si la neutralisation de charge est le mécanisme de déstabilisation prédominant, alors il devrait être une relation stoechiométrique entre la concentration de particules et le dosage de coagulant optimal. À des petites concentrations de particules, des petits dosages de coagulant devraient être requis. Sous ces conditions, les taux de coagulation peuvent être très petits, ce qui cause des problèmes en traitement d'eau. Une autre difficulté pratique est que la gamme de dosage de coagulant optimal peut être assez étroite, ce qui signifie que le contrôle de dosage plutôt précis est exigé [24].

L'une et l'autre difficulté peuvent être vaincues par utilisation de dosages de coagulant plus élevés, où précipitation d'hydroxyde étendue se présente, donnant *sweep flocculation*.

1.2.7.3 Sweep flocculation

Il a été longtemps reconnu [24] que, dans plusieurs cas, élimination optimale de particules à partir d'eau soit atteinte sous conditions de précipitation d'hydroxyde étendue et rapide. Dans le cas de coagulants d'aluminium, les valeurs de pH optimal sont approximativement 7, proches de la solubilité minimale mais suffisamment proches du point isoélectrique pour donner agrégation assez rapide des particules précipitées colloïdales. Bien que les détails ne soient pas complètement compris, il semble clair que les particules d'impuretés sont prises au filet dans un précipité hydroxyde croissant et sont efficacement éliminées à partir de la suspension. Ce processus est devenu connu sous le nom de *sweep flocculation* puisque les particules sont 'balayées' d'eau par un précipité hydroxyde amorphe [24].

En général, la *sweep flocculation* ne donne une élimination de particules considérablement améliorée que quand les particules sont déstabilisées seulement par neutralisation de charge. Au moins l'une des raisons est le taux d'agrégation grandement amélioré, grâce à la concentration de solides augmentée. Les précipités d'hydroxydes ont tendance à avoir une structure plutôt ouverte, afin que même une petite masse puisse donner une concentration volumique efficace et grande et, par conséquent, une grande probabilité de capturer d'autres particules. Il est également possible que la liaison ('pontage') de particules par hydroxyde précipité puisse donner de plus forts agrégats. L'augmentation du dosage de coagulant dans la région *sweep* donne progressivement de plus larges volumes de sédiment mais, au-delà du dosage optimal opératoire, il y'a un peu plus d'amélioration en élimination de particule [24].

Les différents mécanismes résumés ci-dessus ont conduit à la définition de quatre *zones* de dosage de coagulant, avec les conséquences suivantes pour particules négativement chargées:

Zone 1: Très petit dosage de coagulant; particules restent négatives et par conséquent stables.

Zone 2: Dosage suffisant pour donner neutralisation de charge et par conséquent coagulation.

Zone 3: Plus grand dosage donnant neutralisation de charge et restabilisation.

Zone 4: Encore plus grand dosage donnant précipité hydroxyde et *sweep flocculation*.

L'exemple en Figure 1.6 (b) montre les résultats de jar test et les mesures de ME pour des suspensions de kaolin avec alun à pH 7. Au dessous de 8 μM Al, il n'existe essentiellement pas de réduction en turbidité, puisque les particules sont négativement chargées et colloïdalement stables (*Zone 1*). Il y'a une étroite gamme de turbidité réduite dans la région de 15 μM Al, qui est proche du dosage où la ME est réduite à zéro (*Zone 2*). Près de

20 μM Al, les particules sont positivement chargées et complètement restabilisées, puisque la turbidité résiduelle n'est pas plus petite que celle de la suspension d'argile originale (*Zone 3*). Au-delà de 60 μM Al, la turbidité diminue de nouveau comme une conséquence de *sweep flocculation* (*Zone 4*). Il est très important qu'un substantiel changement en turbidité résiduelle se présente dans une région de dosage d'alun où la ME des particules est encore positive et ne montre pas de sensible réduction. Bien qu'il y ait une progressive réduction en ME au fur et à mesure que le dosage d'alun est augmenté, ceci n'est pas évidemment lié au degré de réduction de turbidité. Il est également bon de noter que la turbidité résiduelle en *Zone 4* est significativement plus petite qu'en *Zone 2*, indiquant un degré de clarification beaucoup plus grand par *sweep flocculation* [24].

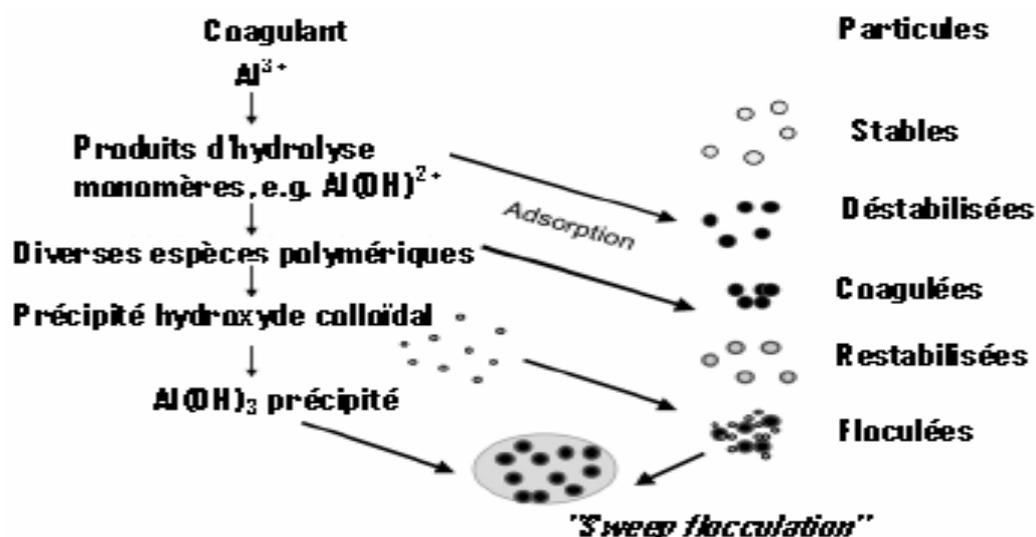


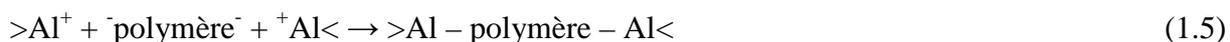
Figure 1.7 Diagramme schématique montrant l'interaction d'espèces d'aluminium avec particules chargées négativement initialement en eau. Les particules sur le côté droit sont initialement stables et ensuite deviennent déstabilisées par neutralisation de charge. À des dosages de coagulant plus élevés elles peuvent devenir restabilisées par inversion de charge et incorporées dans un précipité hydroxyde floculant (*sweep flocculation*) [24].

Ces résultats confirment qu'il y a d'importantes différences entre déstabilisation par neutralisation de charge et *sweep flocculation*. En particulier, les floccs se forment plus rapidement (peut-être après un délai initial) et peuvent devenir beaucoup plus larges dans le cas de *sweep flocculation*, de telle sorte qu'un plus grand degré de séparation puisse être atteint. Il semble que ces effets soient étroitement liés à la formation d'un précipité hydroxyde global, initialement sous la forme de très petites particules colloïdales (quelque nm en taille), qui sont positivement chargées au voisinage de pH neutre. Il est probable que quelques unes de ces particules forment une couche sur les particules d'impuretés, inversant leur charge. Par la

suite, l'agrégation des particules d'hydroxyde colloïdales se produit, soit sur les surfaces de particules (une forme d'*hétérocoagulation*) ou en solution globale. Les détails de ce processus ne sont pas encore clairs, mais l'observation microscopique de floccs produits sous conditions 'sweep' montre les particules d'impureté originales noyées dans un précipité amorphe. Un diagramme schématique montrant une séquence d'évènements possibles en *sweep flocculation* avec sels d'aluminium est donné en Figure 1.7 [24].

1.2.7.4 Flocculation par pontage par polymère

Les petits floccs formés par coagulation peuvent être construits dans de plus larges agglomérats par flocculation avec un polymère, avec les plus larges particules formées de cette façon produisant des vitesses accélérées de décantation. Le processus implique pontage (enchaînement [10]) par polymère, dans lequel polyélectrolyte lié à particule de flocc a des chaînes bouclées et balançantes qui peuvent se fixer sur particules très proches. Ce mécanisme est favorisé quand des polymères de longues chaînes, qui n'ont pas un niveau élevé de charge, sont utilisés. La nature de la charge de surface sur les floccs à la suite de coagulation dépendra de la dose du sel de métal utilisé, mais la charge nette est normalement proche de zéro, avec le nombre de sites chargés positivement et négativement étant presque égal. Souvent un polymère anionique augmentera la taille des floccs par interaction avec les sites positifs sur la surface de flocc. Le pontage aura lieu quand les chaînes adsorbées s'influencent mutuellement avec un autre flocc de la même façon, comme montré schématiquement dans la Figure 1.8 et dans l'Équation (I.5) [12]:



Pour Bechac et al. (1987) [15], avec les polymères anioniques ou non ioniques, la flocculation ne peut s'expliquer que par des mécanismes d'adsorption et de réticulation. Lorsque les macromolécules sont dispersées dans la solution, celles-ci sont susceptibles de s'adsorber sur certains sites privilégiés des particules. Cette adsorption est due soit à la formation de liaison ionique entre les cations de la double couche ionique et les groupements de la macromolécule, soit à la formation de liaisons hydrogène à faible énergie de liaison, mais dont la multiplicité provoque la constitution d'une structure rigide, soit encore à la formation de dipôles (forces de Van der Waals). Bien que les énergies de liaison mises en jeu soient très faibles, l'équilibre obtenu est très stable en raison du nombre important de ces liaisons. De par la longueur des macromolécules, celles-ci sont susceptibles de s'adsorber sur

plusieurs particules colloïdales et favoriser ainsi ce qu'on appelle les phénomènes de pontage ou de réticulation. La neutralisation de ces groupements ionisés amène en plus une rétraction de la macromolécule, ce qui contribue à accroître la densité du floc formé [15].

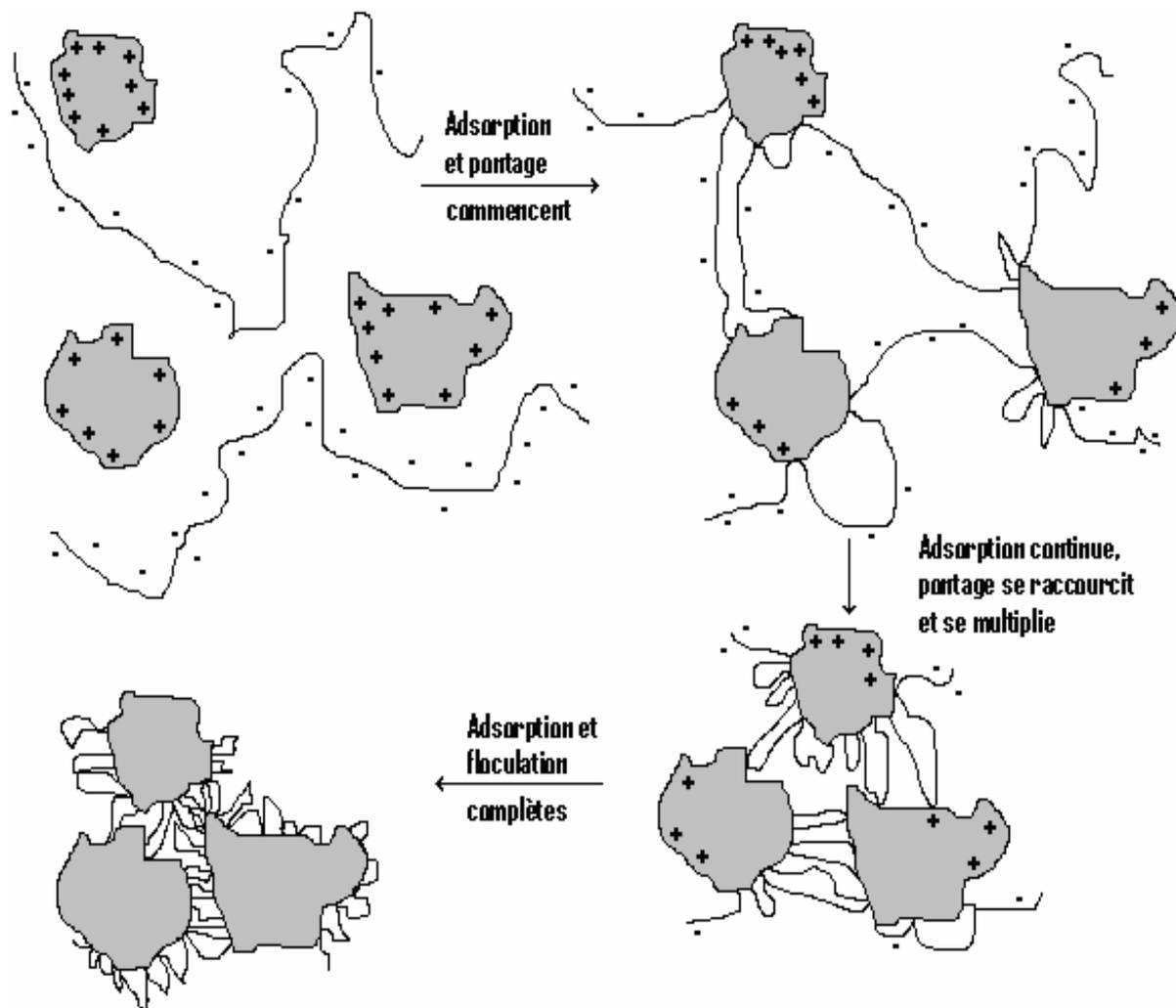


Figure 1.8 Le modèle de floculation par pontage par polymère [12].

Selon une étude effectuée sur le rôle de MON lors de coagulation de matière colloïdale dans les eaux de surface [17], il a été trouvé que le carbone organique colloïdal aquagénique (extrait d'eau, produit essentiellement par sécrétion et dégradation de plancton, correspond grossièrement aux polysaccharides extraits aquagéniquement), en particulier structures linéaires, semble accélérer la vitesse de coagulation et décantation par processus de pontage (formation de ponts colloïdaux) des particules inorganiques colloïdales [17].

1.2.7.5 Compression de la double couche

Lorsqu'on rapproche deux particules semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion (résultante de l'existence du potentiel Zêta de chaque particule [15]). La Figure 1.9 (a) illustre la variation du potentiel de répulsion E_r en fonction de la distance qui sépare deux particules. Tout comme le potentiel électrostatique, le potentiel de répulsion chute plus rapidement en fonction de la distance lorsque la force ionique est élevée [18].

Il existe par ailleurs un potentiel d'attraction, ou forces d'attraction, E_a entre les particules (plus elles sont rapprochées, plus ces forces sont importantes [15]). Ces forces appelées forces de Van der Waals, dépendent des atomes qui constituent les particules et de la densité de ces dernières. Contrairement aux forces de répulsion, les forces de répulsion ne sont pas affectées par les caractéristiques de la solution [18].

L'effet global, entre deux particules, est représenté par la résultante de ces deux forces, E . Lorsque la distance qui sépare les particules est supérieure à une certaine distance critique L (Figure 1.9 (a)), la force de répulsion l'emporte: les particules colloïdales en suspension sont continuellement en mouvement: les particules dont l'énergie cinétique est suffisante pour surmonter le potentiel de répulsion s'agglomèrent, alors que les autres demeurent dispersées. Afin de favoriser l'agglomération des particules, on peut soit augmenter l'énergie cinétique des particules, soit réduire le potentiel de répulsion entre les particules [18].

Pour réduire le potentiel de répulsion entre les particules, on peut augmenter la force ionique de la solution. On a observé que l'addition de charge opposée à la charge initiale a été d'autant plus efficace que la charge de ces ions a été élevée. Ainsi, les concentrations de Na^+ , Ca^{2+} et Al^{3+} requises pour déstabiliser une suspension de particules colloïdales négatives varient approximativement dans des rapports de $1:10^{-2}:10^{-3}$. Par ailleurs, en augmentant la force ionique d'une eau, on comprime la couche diffuse vers la particule. Dans la zone située près de la particule, les forces de Van der Waals sont alors assez importantes pour neutraliser la force de répulsion (Figure 1.9 (b)) [18]. La compression de la double couche implique ajout de sels au système. Au fur et à mesure que la concentration ionique augmente, la double couche et la courbe d'énergie de répulsion sont suffisamment comprimées de telle façon que forces de Van der Waals (attractives) prédominent et coagulation se produit [23].

Toutefois, la théorie de la compression de la double couche n'explique pas, à elle seule, tous les phénomènes observés lors de la déstabilisation des particules colloïdales. Par exemple, pour certaines eaux, il y a restabilisation des particules lorsqu'on augmente la

quantité de coagulant, phénomène qu'on ne peut pas expliquer à l'aide de la théorie de la compression de la double couche [18].

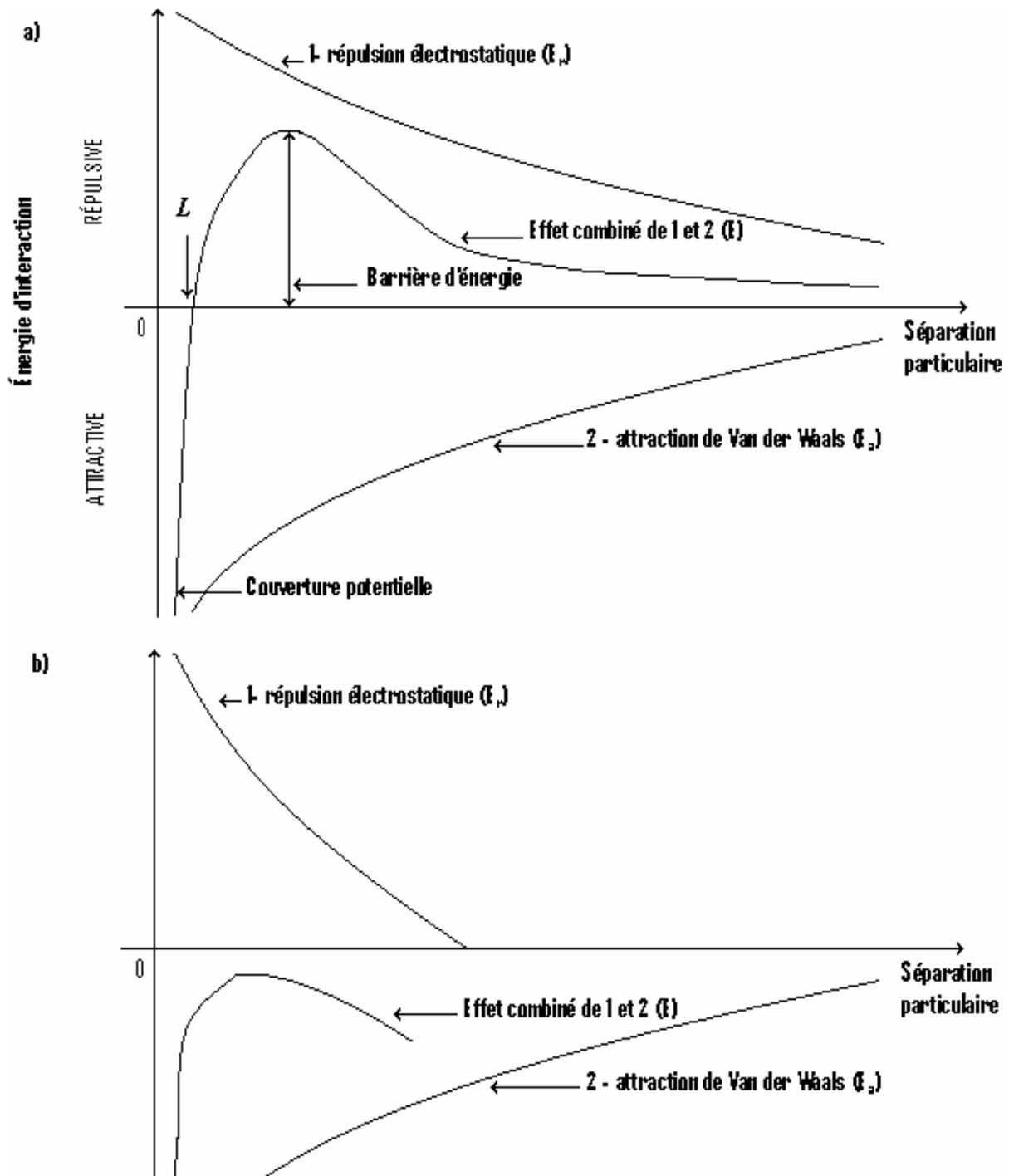


Figure 1.9 Représentation de la théorie de double couche: variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules; (a) avant et après (b) compression de la double couche [18, 31].

On peut toutefois expliquer la restabilisation des particules colloïdales, avec le mécanisme adsorption et neutralisation de charge, en posant l'hypothèse que des charges issues d'un surplus de coagulant sont adsorbées à la surface des particules. Les particules colloïdales ainsi restabilisées possèdent alors une charge inversée, ce qui est contraire au but recherché [18].

1.2.8 Types de coagulation et floculation

1.2.8.1 Coagulation améliorée

La plupart des procédés de coagulation et filtration ont été concentrés traditionnellement sur l'élimination de turbidité, mais pas sur l'élimination de MON. Dans les années récentes, cependant, optimiser les procédés en ce qui concerne éliminer MON a reçu beaucoup d'attention [32].

La principale motivation pour cette élimination est d'abord préoccupations à propos de couleur, goût et odeur, SPD connus et inconnus, recroissance dans les systèmes de distribution d'eau, et disponibilité de micropolluants associés à la MON. Le concept "*enhanced coagulation*" (coagulation améliorée ou accentuée) s'est élaboré, impliquant contrôle de pH plus strict et doses élevées de coagulant dans le but d'augmenter efficacité d'élimination de MON. De cette façon la formation de SPD connus et inconnus est contrôlée. Cependant, il est encore important de maintenir des valeurs de faible turbidité, du point de vue opération du procédé et contrôle de pathogènes [32, 33].

1.2.8.2 Floculation orthocinétique

Floculer est, donc, constituer des agrégats à base de particules, déjà déstabilisées et/ou, restantes, encore, vierges, par collision les unes aux autres; cette rencontre est régie par trois processus:

- le mouvement Brownien ou, en d'autres termes, la floculation péricinétique; elle est fonction de la température du milieu dispersif,
- le mouvement, relatif, des particules dû à la différence de densité entre floes et particules (différences dans les vitesses de sédimentation des particules individuelles (sédimentation différentielle) [31]),
- l'écoulement du fluide donne naissance à la floculation orthocinétique; celle-ci est distinguée par la notion du gradient de vitesse [34-39]. En effet, le mixage (gradients de vitesse imposés [31]) est nécessaire pour apporter un complément à l'addition du coagulant afin de détruire la stabilité du système colloïdal [10].

1.2.8.3 Flocculation chargée

L'une des techniques de flocculation est la flocculation chargée (*weighted flocculation*). Durant l'agrégation des particules en suspension, une injection de substance à densité élevée confère une masse beaucoup plus élevée au floc formé. Ainsi sa sédimentabilité est significativement améliorée [39].

Dans l'exemple le plus radical de cette technique un coagulant magnétique (procédé *Sirofloc*) est employé qui a sa vitesse de sédimentation davantage accélérée par application d'un champ magnétique, de telle sorte que la taille du décanteur exigé est moindre qu'un tiers de celle de procédés conventionnels: des particules de magnétite de taille 1-10 μm sont employées à pH 5-6. Une boue de 1% dans l'eau brute éliminera presque la moitié de la turbidité et couleur grâce à la charge de surface positive sur la magnétite. Dans un exemple typique, l'addition de 1 mg L^{-1} d'un polyélectrolyte cationique poussera les impuretés restantes à devenir hétérocoagulées avec la magnétite, pour donner une eau traitée de turbidité 1 NTU et couleur 4 PCU à partir d'eau brute de turbidité 34 NTU et couleur 43 PCU [4].

Les anions de couleur et particules de turbidité sont négativement chargées et s'adhèrent à la magnétite positivement chargée (seulement les anions sont présentés sous forme de points pour simplicité). Comme une conséquence, la charge sur la surface de magnétite chargée devient négative. L'addition d'un polymère cationique lie les impuretés restantes par pontage des deux entités négativement chargées [4].

La nature dense de la magnétite chargée arrange la séparation rapide de l'eau traitée; la sédimentation se produit à trois fois la vitesse d'un floc d'alun, qui est augmentée jusqu'à six fois quand la magnétite est magnétisée. Ceci est parce qu'un réseau magnétique de particules est produit, comme montré en Figure 1.10 (a). En pratique, un simple aimant permanent autour de la sortie de la tuyauterie des réservoirs de contact atteint un effet convenable [4].

Le modèle pour le procédé en termes d'interactions de charges est montré en Figure 1.10 (b). La magnétite, Fe_3O_4 , peut être utilisée comme coagulant primaire, et avec une taille de particule de 1 – 10 μm la vitesse de la réaction est quatre fois plus grande qu'avec coagulants en sels métalliques. Elle est ensuite capable de très rapide sédimentation en la passant à travers un simple champ magnétique, où une intense flocculation se produit. Dans la version de traitement d'eau du procédé le contact initial de magnétite avec eau brute à pH 5-6 conduit à adsorption rapide de SH par la surface d'oxyde de fer, lui donnant une charge négative [12]:



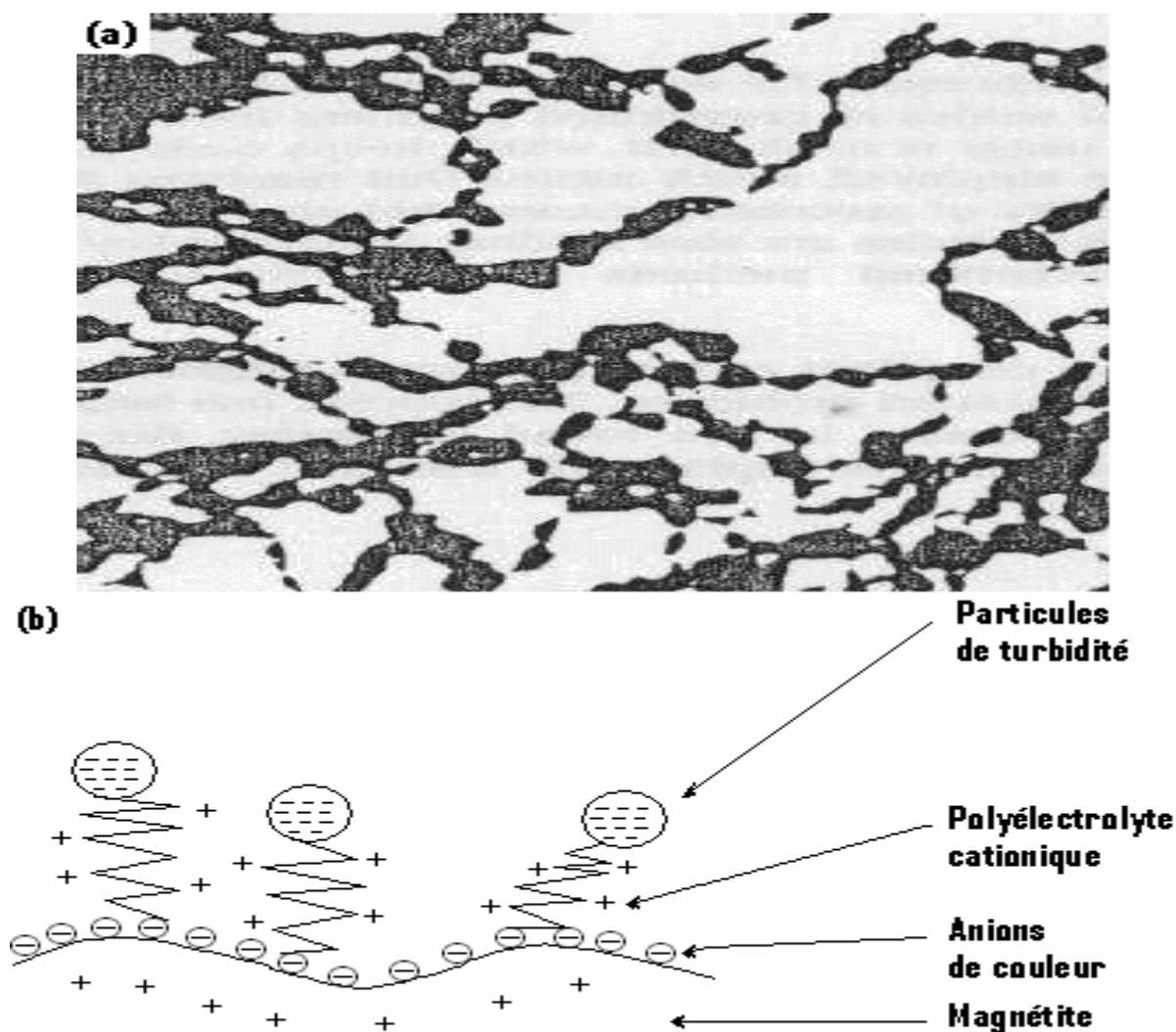
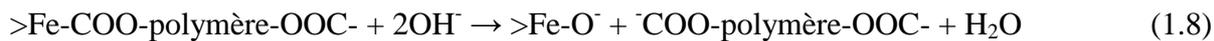


Figure 1.10 (a) Flocculation de particules magnétisées. (b) Représentation schématique d'élimination de couleur et turbidité par magnétite [4].

Un polymère cationique est utilisé pour fixer particules de turbidité chargées négativement libres à la magnétite enrobée de matière organique chargée aussi négativement. La boue de magnétite enrobée est passée à travers un champ magnétique permanent dans son chemin vers le stade de décantation. Un polymère de densité de charge élevée, de poids moléculaire petit à moyen, de polyDADMAC type (III) est le flocculant de choix:



Dans le stade de régénération, réalisé à pH 11 et avec lavage sur séparateurs en tambours magnétiques, la charge sur la magnétite est inversée, ainsi les impuretés de même charge sont repoussées de la surface comme dans:



Les particules sont démagnétisées simplement par action de pompage dans leur transport en retour vers le début du procédé. Le concept a été réalisé à l'échelle industrielle dans plusieurs endroits [12].

Deux usines à grande échelle sont maintenant en opération: une installation de 35 000 m³ j⁻¹ à Mirraboska à l'Ouest de l'Australie et une autre de 20 000 m³ j⁻¹ à Ben Bay, Tasmanie. Elles sont uniques à cause de

- la décantation rapide, donc le clarificateur est moins de la moitié que la taille normale,
- l'absence d'une boue qui requiert élimination,
- l'omission de l'étape de filtration,
- la petite aire de terrain requis,
- réutilisation du coagulant primaire, magnétite,
- démarrage rapide, donc une opération de 8 heures par jour est faisable si elle est désirée.

Selon les circonstances, le coût du capital peut être plus faible que celui de traitement conventionnel à 30%. Une usine supplémentaire de 20 000 m³ j⁻¹ de capacité pour achèvement à Redmires en Yorkshire en 1988, suivant approbation du procédé par le Water Research Centre au Royaume-Uni. Le procédé est une réponse aux niveaux élevés courants d'aluminium et métaux lourds qui sont d'intérêt en Europe et Amérique du Nord [4].

1.2.8.4 In-line coagulation

La coagulation en ligne ou « *In-line coagulation* » peut être utilisée avec des eaux de source de grande qualité (exemple, celles où les niveaux de turbidité et autres polluants sont faibles). Les coagulants sont directement ajoutés à la conduite (*pipeline*) d'eau brute avant filtration directe. Typiquement, les coagulants sont ajoutés avant un mélangeur statique *in-line*, et il n'est pas nécessaire d'utiliser un bassin de décantation [13].

1.2.9 Agents de déstabilisation

Déstabiliser ou bien en fait neutraliser la charge négative du colloïde en passant de la solution à la couche diffuse et puis de la couche lâche à la couche fixe, telle est la tâche de l'agent déstabilisant dit coagulant. Le choix d'un tel ou tel réactif est dicté par des critères technico-économiques:

1.2.9.1 Coagulants minéraux

Critères technico-économiques obligent: trivalence, densité élevée et moyenne, disponibilité, non-toxicité, le fer et l'aluminium, en sels de moins en moins en chlorures, sont des plus utilisés [29, 40] même si l'aluminium (utilisé sous forme d'alun comme un coagulant pour traitement d'eau depuis le temps des Romains [41] et les Egyptiens dès 2000 AJ) est soupçonné provoquer la maladie d'Alzheimer [11, 42] (malgré sa valeur acceptable dans l'eau ne doit pas dépasser $0,1 \text{ mg Al L}^{-1}$ [11]). Grâce à son inoffensivité comparé aux ions d' Al^{3+} , il doit être, cependant, indiqué que l'usage de Fe^{3+} comme agent de floculation en traitement d'eau a un considérable avantage [43].

Les coagulants hydrolysants ont été régulièrement appliqués depuis le début du 20^{ième} siècle et jouent un rôle vital dans l'élimination de plusieurs impuretés d'eaux polluées. Ces impuretés comprennent particules inorganiques, telles qu'argiles, microbes pathogènes et MON dissoute. Les plus communs additifs sont sulfate d'aluminium (généralement connu comme 'alun'), chlorure ferrique et sulfate ferrique. D'autres produits basés sur métaux préhydrolysés sont également maintenant largement utilisés, y compris une gamme de matériaux connus sous le nom de chlorure de polyaluminium [24].

1.2.9.2 Coagulants organiques

Ces polyélectrolytes, à base de carbone, intervenant fréquemment à mi-parcours de la coagulation et floculation, voient leur utilisation devenir contestée à cause de leur toxicité [12, 44]. En effet, les monomères utilisés dans la fabrication de plusieurs polyélectrolytes sont toxiques. Par exemple, l'acrylamide (un monomère résiduel de la fabrication de polyacrylamides) a une toxicité et cancérogénicité prouvées (sa valeur maximale admise est $0,0006 \text{ mg L}^{-1}$) et épichlorohydrine (présent dans les polyélectrolytes cationiques diméthylamine/épichlorohydrine) a une valeur maximale admise de $0,0005 \text{ mg L}^{-1}$ [11].

1.3 Chimie de coagulation

1.3.1 Chimie de particules

Les particules inorganiques, telles qu'argiles, constituent une large proportion des particules présentes dans les eaux naturelles. Ces particules peuvent se composer d'oxyde de fer, silicates, calcites, argiles, oxydes d'aluminium, et plusieurs autres minéraux. Bien que les particules dans chaque ligne de partage des eaux soient uniques, elles montrent toutes un comportement électrochimique similaire puisque leurs surfaces sont généralement recouvertes de groupes hydroxyles (OH) de surface, comme montrées dans la Figure 1.11 [7].

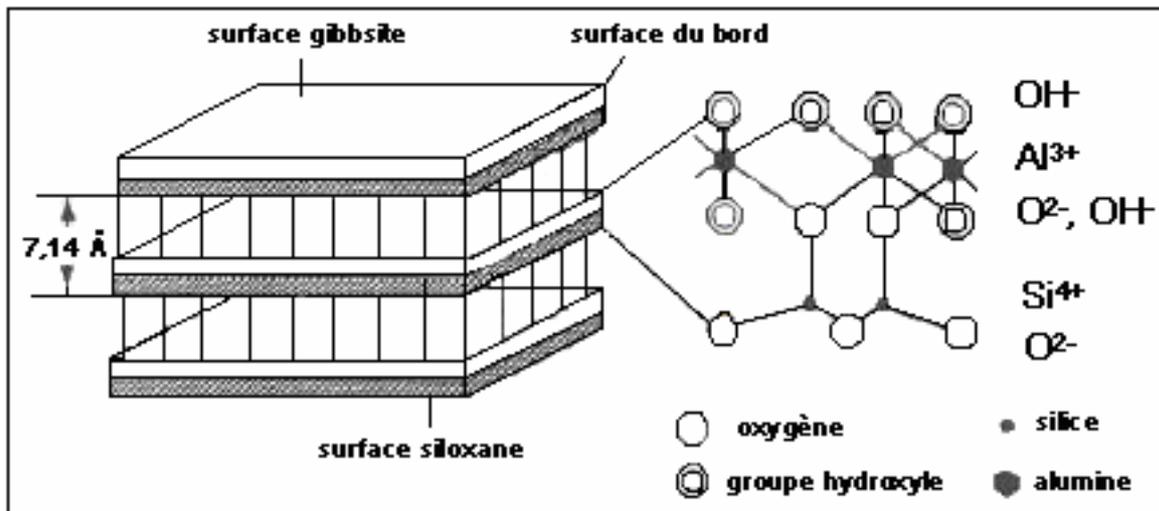
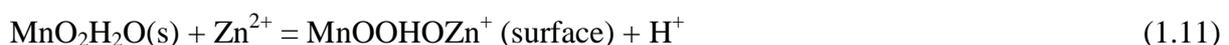


Figure 1.11 Chimie de surface d'une particule d'argile [7].

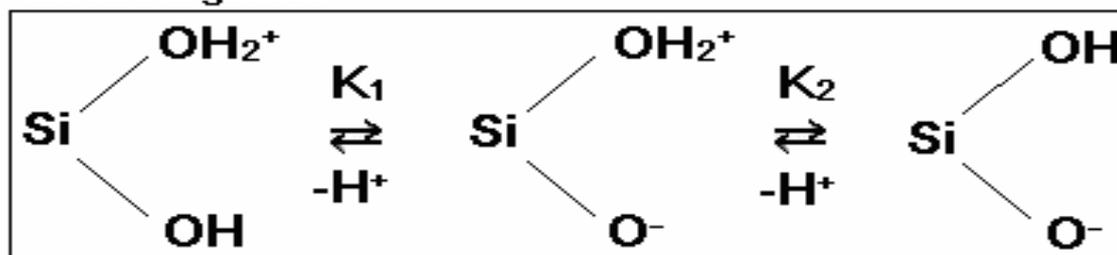
Dépendante du pH de la solution, la charge de ces groupes hydroxyyles peut être positive ou négative, comme montrée dans la Figure 1.12 (a) [7]. Pour ces particules hydrophobes, les charges de surface se présentent aux limites de face ou remplacements isomorphes à l'intérieur du réseau à cause d'imperfections du réseau. Une chimie de surface similaire n'est pas trouvée sur particules organiques telles que bactéries (et protéines [20]), comme montrée dans la Figure 1.12 (b) [7]. À faibles niveaux de pH la surface est chargée positivement, alors qu'à des niveaux de pH élevés la surface est chargée négativement. À une certaine valeur de pH intermédiaire, la charge de surface nette est zéro. Cette valeur de pH est d'habitude désignée par le **point isoélectrique**. Il est mesuré d'une façon courante par adsorption des charges nettes [20]. Dans les conditions de pH de la plupart des eaux naturelles, ces particules ont une charge de surface négative, spécifiquement dans la gamme de 0,1 à 1 $\mu\text{eq mg}^{-1}$ [7].

La plupart d'oxydes métalliques et hydroxydes sont amphotères, mais ils peuvent adsorber des ions H^+ ou OH^- ou leurs complexes. Le pH auquel cette portion des charges devient nulle à cause d'ions H^+ ou OH^- ou leurs complexes est appelé le **point de charge zéro** et représenté par pH_{PCZ} . Il est d'habitude déterminé par des courbes de titrage alcalimétrique-acidimétrique. Quelques valeurs de pH_{PCZ} sont données au Tableau 1.1 [20].

Les charges de surface peuvent également avoir comme origine un soluté coordonné à se fixer sur une surface solide, par exemple [20],



a) Particule argileuse



b) Bactérie

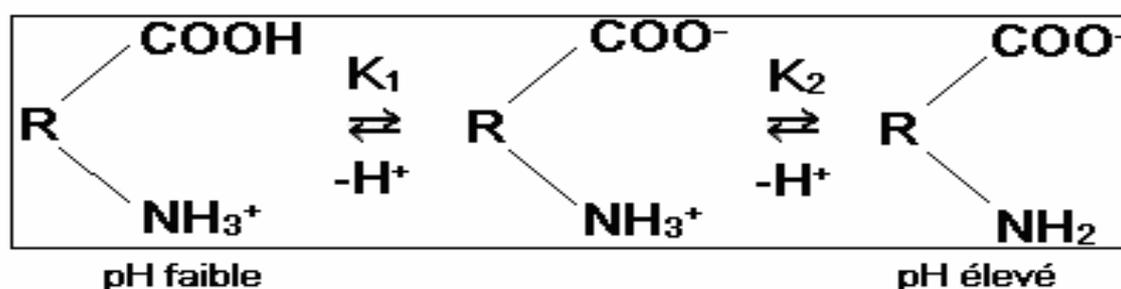


Figure 1.12 Comportement électrochimique de groupes hydroxyles (au niveau d'une particule argileuse (a) et au niveau d'une bactérie (b)) [7].

Les ions surfactants peuvent être adsorbés de cette façon. Ces charges de particules sont essentielles à la compréhension de stabilité colloïdale [20].

Tableau 1.1 Point de charge zéro [20].

Matière	pH _{PCZ}	Matière	pH _{PCZ}
α -Al ₂ O ₃	9,1	MgO	12,4
α -Al(OH) ₃	5,0	δ -MnO ₂	2,8
γ -AlOOH	8,2	β -MnO ₂	7,2
CuO	9,5	SiO ₂	2,0
Fe ₃ O ₄	6,5	ZrSiO ₄	5
α -FeOOH	7,8	Feldspath	2,2
γ -Fe ₂ O ₃	6,7	Kaolinite	4,6
Fe(OH) ₃ (amorphe)	8,5	Montmorillonite	2,5

Dans certaines conditions, les particules peuvent être efficacement déstabilisées par la neutralisation de cette charge de surface par espèces coagulantes chargées positivement, comme montrées dans le chemin C de la Figure 1.1. Les coagulants qui déstabilisent les particules par neutralisation de charge ont un dosage dépendant de la turbidité. Par exemple, une eau avec une turbidité argileuse de 10 mg L⁻¹ ayant une charge négative de 0,5 $\mu\text{eq mg}^{-1}$ aura une demande de charge positive de 5 $\mu\text{eq L}^{-1}$ [7].

Dans plusieurs cas, une quantité de coagulant en excès de celle requise pour réaction avec charge de particule est requise pour réagir avec MON. Sinon, un excès de coagulant est

ajouté pour produire de larges quantités de floccs qui décanteront rapidement. Dans ces situations, les particules en suspension seront enlevées par piégeage dans des floccs précipités (“*sweep floc*”), et la turbidité a peu d’effet sur la dose requise de coagulant. Ceci est illustré par le chemin A de la Figure 1.1 [7].

1.3.2 Chimie de MON

La MON est une mixture hétérogène de composés organiques qui arrivent à l’eau à partir de dégradation de végétation, sols organiques, et activité biologique. La MON à partir de sources différentes a des caractéristiques différentes. En général, les molécules de MON sont larges et contiennent plusieurs groupes fonctionnels qui affectent leur comportement chimique. Un exemple de structure est montré dans la Figure 1.13, qui met en évidence quelques groupes fonctionnels communs présents. La charge sur ces groupes fonctionnels peut également changer avec le pH.

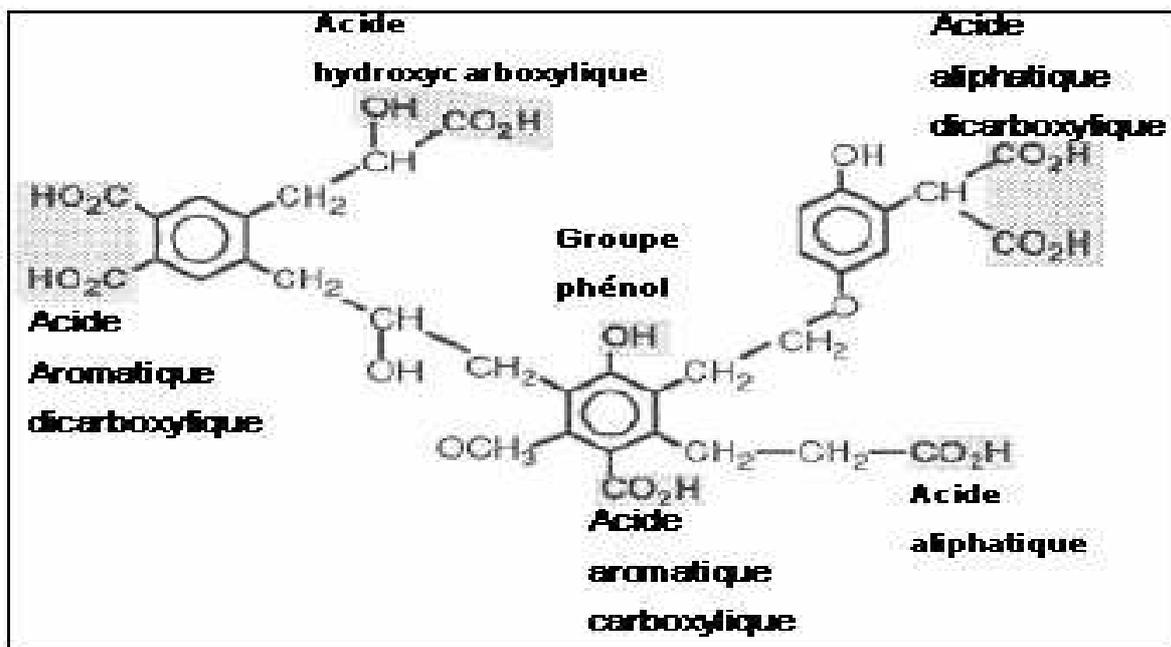


Figure 1.13 Structure moléculaire hypothétique d'AH, montrant groupes fonctionnels importants [7, 24].

Bien que beaucoup de recherches aient été consacrées à la coagulation de particules inorganiques, il a été montré que pour la plupart des eaux de surface, les doses de coagulant sont contrôlées par la concentration de MON plutôt que par la turbidité. Les espèces coagulantes chargées positivement peuvent complexer les groupes fonctionnels chargés négativement formant précipités des Al-MON qui peuvent être éliminés dans les processus de

séparation solide subséquents, comme montrés dans le chemin D de la Figure 1.1. La densité de charge de ces groupes fonctionnels de MON est typiquement 10 à 100 fois plus grande que la densité de charge de particules inorganiques discutées ci-dessus. Par exemple, une eau contenant seulement 3 mg de carbone organique dissous (COD) L⁻¹ avec une charge négative de 10 µéq mg⁻¹, aura une demande de charge positive de 30 µéq L⁻¹, six fois celle du cas de turbidité d'argile 10 mg L⁻¹ discuté ci-dessus [7].

En plus de la quantité de MON présente, la nature de la MON a un effet significatif sur la réponse à la question est-ce que la MON contrôle les dosages de coagulant ou pas et l'autre question à quel taux la MON est éliminée par coagulation ? La coagulation a été montrée plus efficace dans l'élimination de la MON dans les gammes de poids moléculaires élevées et intermédiaires. Des techniques analytiques complexes sont disponibles pour fractionner MON sur la base de poids moléculaire, hydrophobicité, et acidité. Cependant, ces techniques sont extrêmement complexes, et ne se prêtent pas à la surveillance et contrôle courants de coagulation dans les usines de traitement d'eau [7].

Tableau 1.2 Guides sur la nature de MON et éliminations prévues de COT [7].

SUVA	Composition	Coagulation	Éliminations de COD
< 2	Principalement non humiques Faible hydrophobicité, Petit poids moléculaire	MON a peu d'influence Faibles éliminations de COD	< 25% pour alun, Un peu plus grande pour ferrique
2 – 4	Mélange d'humiques aquatiques et autre MON, Mélange de MON hydrophobe et hydrophile, Mélange de poids moléculaires	MON influence Éliminations de COD devraient être assez bonnes à bonnes	25-50% pour alun, Un peu plus grande pour ferrique
> 4	Principalement humiques aquatiques, Grande hydrophobicité, Poids moléculaire élevé	MON contrôle Bonnes éliminations de COD	> 50% pour alun, Un peu plus grande pour ferrique

Le concept d'Absorbance UV Spécifique (*Specific Ultra Violet Absorbance* SUVA) a été développé comme un indicateur opératoire de la nature de la MON et l'efficacité de la coagulation en élimination de MON, carbone organique total (COT), et précurseurs de SPD. Les valeurs de SUVA offrent une simple caractérisation de la nature de la MON basée sur les mesures d'absorbance UV et COD. Par définition, SUVA est l'absorbance UV normalisée d'un échantillon d'eau par rapport au COD. Elle est exprimée en unités de m⁻¹ d'absorbance par mg L⁻¹ de COD [7].

$$SUVA = \frac{UV_{254} (cm^{-1}) \times 100}{COD (mg L^{-1})} \quad (1.12)$$

Les règles directrices pour l'interprétation de valeurs de SUVA sont présentées dans le Tableau 1.2. Pour des approvisionnements avec une faible SUVA (2 ou moins), le COT ne contrôlera pas la dose de coagulant (le cas du Barrage Keddara, [45]). Pour des approvisionnements d'eau avec une SUVA plus grande que 2, la quantité de MON exerce typiquement une plus grande demande de coagulant que la quantité de particules. Pour ces eaux, la dose de coagulant requise augmente avec l'augmentation de COT [7].

1.3.3 Chimie de coagulant

Les mécanismes de coagulation décrits ci-dessus impliquent soit neutralisation de charge soit précipitation par espèces coagulantes dissoutes, chargées positivement, soit piégeage dans ou adsorption sur les surfaces de particules de floes précipités. Pour comprendre la coagulation, on doit comprendre les conditions sous lesquelles les espèces dissoutes en fonction de la phase solide sont présentes, et la charge sur ces espèces [7].

Sous les conditions de traitement d'eau, la chimie d'alun peut être décrite par la présence de trois espèces: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_4^-$ en équilibre avec une phase solide $Al(OH)_{3(am)}$ amorphe. La distribution de ces espèces comme une fonction de pH est montrée dans la Figure 1.14 qui montre qu'alun est moins soluble à pH 6. Ceci signifie qu'à pH 6, la quantité maximale de coagulant est convertie en particules de floes de phase solide. À des valeurs de pH plus élevées ou plus petites que ce pH de solubilité minimale, des niveaux d'Al dissous dans l'eau traitée augmenteront. En plus, la Figure 1.14 montre qu'à des valeurs de pH inférieures au pH de solubilité minimale, les espèces grandement chargées Al^{3+} et $Al(OH)^{2+}$ sont les plus prévalentes espèces dissoutes. La phase solide formée par précipitation, $Al(OH)_{3(am)}$, a une charge de surface qui est dépendante du pH, à cause des groupes hydroxyles présents. Comme décrite pour particules inorganiques et MON, la charge de surface est beaucoup plus positive à plus faible pH. Ceci a des implications pour l'adsorption de MON sur la surface de floe, et la filtrabilité du floe [7].

La chimie de chlorure de polyaluminium (PACl) est similaire à celle d'alun, sauf que le chlorure de polyaluminium contient des espèces d'aluminium polymériques grandement chargées aussi bien que les monomères décrits ci-dessus. Une espèce Al_{13} avec la formule $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (abrégé Al_{13}^{7+}) a été montrée être l'espèce polymérique dominante [7].

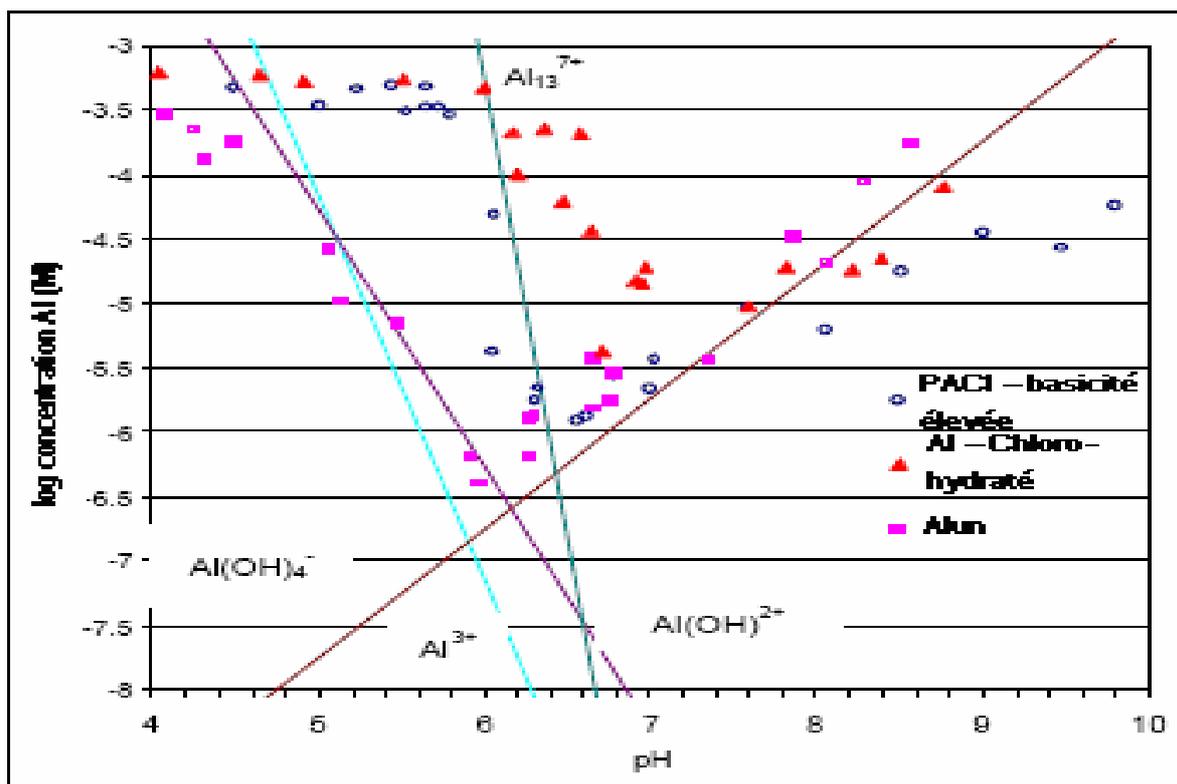


Figure 1.14 Solubilité de divers coagulants d'aluminium [7].

Les coagulants de polyaluminium sont caractérisés par leur degré de neutralisation (r), ou basicité:

$$r = [\text{OH}^-] / [\text{Al}_T]$$

$$\text{basicité} = (r / 3) \times 100\% \quad (1.13)$$

où $[\text{OH}^-]$ représente la quantité de base ajoutée durant production. La valeur de r peut varier de zéro à trois, correspondante aux basicités de 0 à 100%. Les chlorures de polyaluminium commercialisés sont généralement disponibles avec basicités entre 15 et 85%. La basicité affecte la consommation d'alcalinité du coagulant, aussi bien que la quantité d'espèce polymérique présente. En général, plus la basicité est élevée plus la fraction d' Al_{13}^{7+} est plus grande, jusqu'à un r d'approximativement 2,1 (basicité 70%) [7].

La solubilité de fer ferrique (c'est-à-dire chlorure ferrique, FeCl_3) et d'alun est montrée dans la Figure 1.15 (a). D'une importance primaire est de loin la plus faible solubilité globale de Fe(III) comparée à Al(III). Ceci signifie que coagulants à base de fer peuvent être utilisés sur une gamme de pH beaucoup plus grande que coagulants à base d'aluminium sans se soucier de concentrations de métaux dissous dans l'eau traitée. La Figure 1.15 (a) montre également que le pH de solubilité minimale pour Fe(III) est proche de pH 8,8. À la différence des coagulants à base d'aluminium, FeCl_3 n'est pas un efficace coagulant de traitement d'eau à

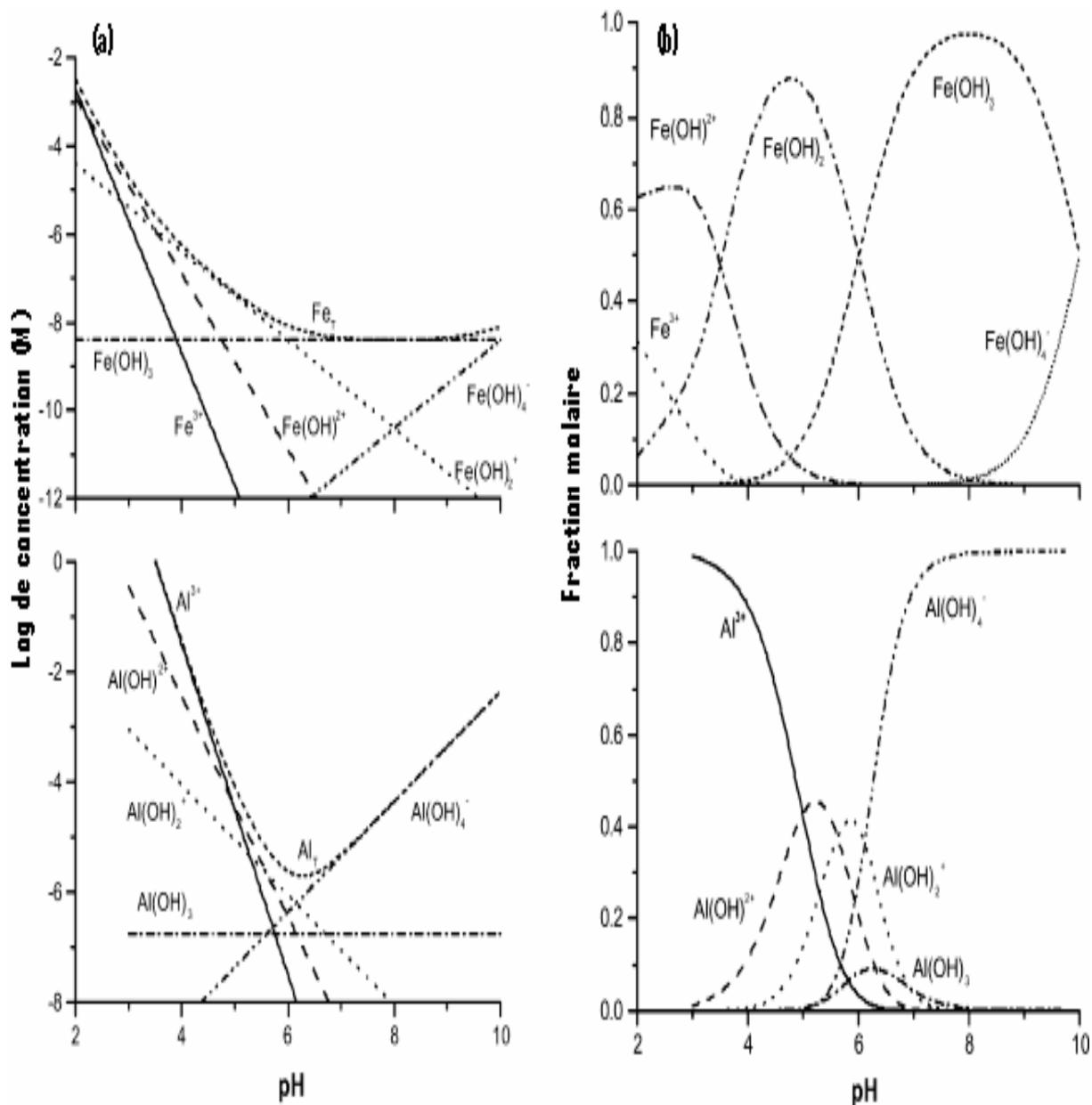


Figure 1.15 (a) Concentrations de produits d'hydrolyse monomériques de Fe(III) et Al(III) en équilibre avec les hydroxydes amorphes, à force ionique zéro et 25°C. (b) Proportions (fractions molaires) de produits d'hydrolyse dissous en équilibre avec hydroxydes amorphes [24].

son pH de solubilité minimale, à cause de la faible charge positive de l'espèce $Fe(OH)_2^+$. Une plus efficace performance est vue à plus petit pH, aussi petit que pH 5,5, où espèces chargées plus positivement sont présentes, et où la charge négative sur colloïdes et MON est moindre (Figure 1.15 (b)). Comme les autres coagulants, la charge de surface sur floc ferrique, $Fe(OH)_3(am)$, est dépendante du pH [7].

1.4 Facteurs affectant la coagulation

Pour tous les types d'eau, il y a plusieurs paramètres de qualité d'eau qui affectent performance de coagulation, y compris la quantité de matière particulaire, la quantité et nature de la MON présente, et les propriétés physico-chimiques de la masse d'eau. Les effets de chacun de ces paramètres, et les directives pour choix convenable de conditions de coagulation (type du coagulant, dose, et pH) sont discutés ci-dessus [7].

1.4.1 Alcalinité/pH

L'alcalinité se réfère à la capacité neutralisante d'acide d'eau, et est une indication générale de capacité de tamponnage d'une eau. L'alcalinité et le pH sont liés; des eaux d'alcalinité plus élevée ont un pH plus élevé. Les coagulants métalliques sont acides, et l'addition de coagulant consomme de l'alcalinité. Pour des eaux de faible alcalinité, l'addition de coagulant peut consommer toute l'alcalinité disponible, abaissant le pH à des valeurs trop petites pour traitement efficace. Des eaux d'alcalinité élevée (grandement tamponnées) peuvent exiger de grandes additions de coagulant pour abaisser le pH à des valeurs favorables pour coagulation. Alun et chlorure ferrique sont plus acides que PACl, et par conséquent conduisent à une plus grande consommation d'alcalinité après addition. Pour PACl, la consommation d'alcalinité est liée à la basicité. Plus la basicité est élevée, PACl consommera moins d'alcalinité que dans des milieux de basicité faible ou moyenne [7].

Le pH auquel la coagulation se produit est le plus important paramètre pour une convenable performance de coagulation, étant donné qu'il affecte:

- Charge de surface de colloïdes.
- Charge de groupe fonctionnel de MON.
- Charge des espèces de phase dissoute de coagulant.
- Charge de surface de particules de floes.
- Solubilité de coagulant [7].

Pour les coagulants à base d'aluminium, la meilleure performance de coagulation est généralement vue à des valeurs de pH qui sont aussi proches que possible du pH de solubilité minimale de coagulant. Ceci contrôle Al dissous résiduel, de même que rendant maximum la présence de particules de floes pour adsorption de MON [7].

1.4.2 Matière organique naturelle

Un coagulant suffisant doit être ajouté pour satisfaire la demande de charge de la MON de l'eau brute pour qu'un traitement efficace puisse avoir lieu. Les règles directrices de

SUVA peuvent être utilisées pour laisser prévoir si MON influencera ou contrôlera les doses de coagulant, et le degré attendu d'élimination de MON. Dans la plupart des cas où la MON est présente, il est plus important de déterminer le dosage du coagulant que la turbidité ou autres paramètres. Cependant, la quantité ou le type de MON présente est moins importante pour choisir un coagulant défini (par exemple, PACl de basicité élevée versus moyenne) que l'alcalinité d'eau brute. Pour la plupart des eaux, alun, PACl, et FeCl_3 peuvent atteindre une similaire élimination de COT quand ils sont utilisés au pH convenable. L'élimination de la MON sera moindre à pH plus élevé pour tous les coagulants. La dose de coagulant requise pour élimination de MON aura également en principe à augmenter au fur et à mesure que la température d'eau diminue [7].

Un exemple de l'influence de MON sur le processus de coagulation a été donné par Liang (1988) [2]. La stabilité colloïdale d'une suspension de particules d'oxyde de fer (hématite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a été suivie comme étant une fonction du dosage de deux substances organiques. La suspension utilisée contenait 17 mg L^{-1} de particules d'oxyde de fer avec une taille de $0,070 \mu\text{m}$; ces particules ont été chargées positivement dans l'absence de matière organique ajoutée au niveau pH 6,8 des expériences. Les expériences montrent la coagulation et restabilisation d'hématite par deux différentes substances organiques qui sont polyélectrolytes anioniques, acide polyaspartique et AH extrait de la Rivière Suwannee [2].

Dans l'absence de polyélectrolytes ajoutés, la suspension d'hématite est chargée positivement et stable. Cependant, l'addition de seulement $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) d'acide polyaspartique neutralise la charge sur l'hématite, déstabilise la suspension, et permet à coagulation d'avoir lieu. Des concentrations légèrement plus élevées d'acide polyaspartique ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) restabilise la suspension. L'AH déstabilise la suspension d'hématite à une concentration de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ et la restabilise à une concentration de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Puisque l'AH contient 50 pourcent de carbone, ces derniers dosages correspondent à $0,05$ et $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ de COD. Étant donné que les eaux naturelles contiennent rarement moins de 1 mg L^{-1} de COD et peuvent contenir des concentrations en excès de 30 mg COD L^{-1} , le rôle important de MON est d'établir stabilité colloïdale et, successivement, exigences de coagulant [2].

1.4.3 Turbidité

Pour eaux brutes de faible COT dans lesquelles turbidité contrôle coagulation, un coagulant suffisant doit être ajouté pour déstabiliser colloïdes en suspension ou créer un bon floc sédimentant. Les règles directrices de SUVA peuvent être utilisées pour laisser prévoir si turbidité influencera ou contrôlera doses de coagulant. Cependant, turbidité d'eau brute est

moins importante pour sélection de coagulant et dosage que la MON ou alcalinité d'eau brute. Les doses de coagulant sont généralement plus élevées quand turbidité d'eau brute augmente, même si la relation n'est pas linéaire [7].

1.4.4 Température

Une basse température affecte processus de coagulation et floculation en agissant sur solubilité de coagulant, augmentant viscosité d'eau, et retardant la cinétique de réactions d'hydrolyse et floculation de particules. Plus les doses de coagulant sont élevées, l'addition d'adjuvants de floculation ou filtration, plus les temps de floculation sont longs, et plus les vitesses de flottation, décantation, et/ou filtration sont faibles qui sont souvent requises pour produire eau traitée de faible turbidité. Les processus de décantation sont plus affectés. Dans les usines à grande échelle, les processus sont souvent mis en jeu à de plus faibles taux de charges hydrauliques pendant l'hiver à cause de demandes d'eau diminuées. Ceci tend à compenser les plus faibles vitesses de décantation [7].

Les coagulants à base de polyaluminium sont considérés comme étant plus efficaces qu'alun en eau froide puisqu'ils sont préhydrolysés. La supériorité de PACl comparée à alun sous conditions d'eau froide a été largement rapportée [7].

1.5 Conclusion

La coagulation reste le procédé le plus essentiel et incontournable de la chaîne de traitement de l'eau. Les mécanismes de la coagulation des colloïdes minéraux (argile, sable) sont basés essentiellement sur la neutralisation de charge et *sweep flocculation* et ceux des colloïdes organiques sont basés sur la neutralisation de charge et adsorption. Les SH se présentent dans les eaux de surface en grande partie à l'état de macromolécules dissoutes, donc plus difficiles à coaguler, sont étudiées dans le prochain chapitre.

CHAPITRE 2 SUBSTANCES HUMIQUES ET LEUR ÉLIMINATION

2.1 Introduction

Les matières qui se trouvent dans les eaux naturelles peuvent être dissoutes aussi bien que particulaires et peuvent être inorganiques ou organiques. Quelques-uns des composés organiques les plus communément trouvés sont montrés dans la Figure 2.1 (a) [12].

La MON dans l'environnement peut être divisée en deux classes principales, c'est-à-dire matière non humique telle que sous-produits microbiens (protéines, polysaccharides, acides nucléiques, etc.) et la MON colloïdale (sucres aminés relativement polaires) [46] et SH (Figure 2.1 (b)) ou polyhydroxyaromatiques [47], qui sont macromoléculaires, présentant une apparence jaune foncée à noire [48].

D'après la définition classique, les SH sont « une catégorie générale de substances organiques hétérogènes naturellement disponibles qui peuvent être généralement caractérisées comme étant jaunes à noires en couleur, de poids moléculaire élevé [2, 49].

Le terme SH est le nom générique désignant la fraction des matières organiques adsorbables sur résines macroporeuses non ioniques XAD-8 à pH acide ($\text{pH} < 2$) (les SH s'adsorbent sur la résine quand les groupes acides sont protonés (à faible pH) et se désorbent quand les groupes acides sont ionisés (à pH élevé) [50]). Les substances non humiques ou hydrophiles correspondent à la fraction non retenue. Les SH se divisent en deux groupes:

- les AH (70% des SH [49]) qui précipitent en milieu acide ($\text{pH} < 2$) [51],
- les acides fulviques (AF) qui restent en solution à pH acide [52, 53].

Les SH contiennent une structure centrée de phénols et acides phénoliques tels qu'acides hydrobenzoïques, acide vanillique, etc. Ces groupes aromatiques sont liés ensemble par des chaînes aliphatiques saturées courtes, peut-être sur trois ou quatre positions sur l'anneau aromatique. La fraction soluble dans les alcalis mais insoluble dans les acides des SH est appelée AH [48].

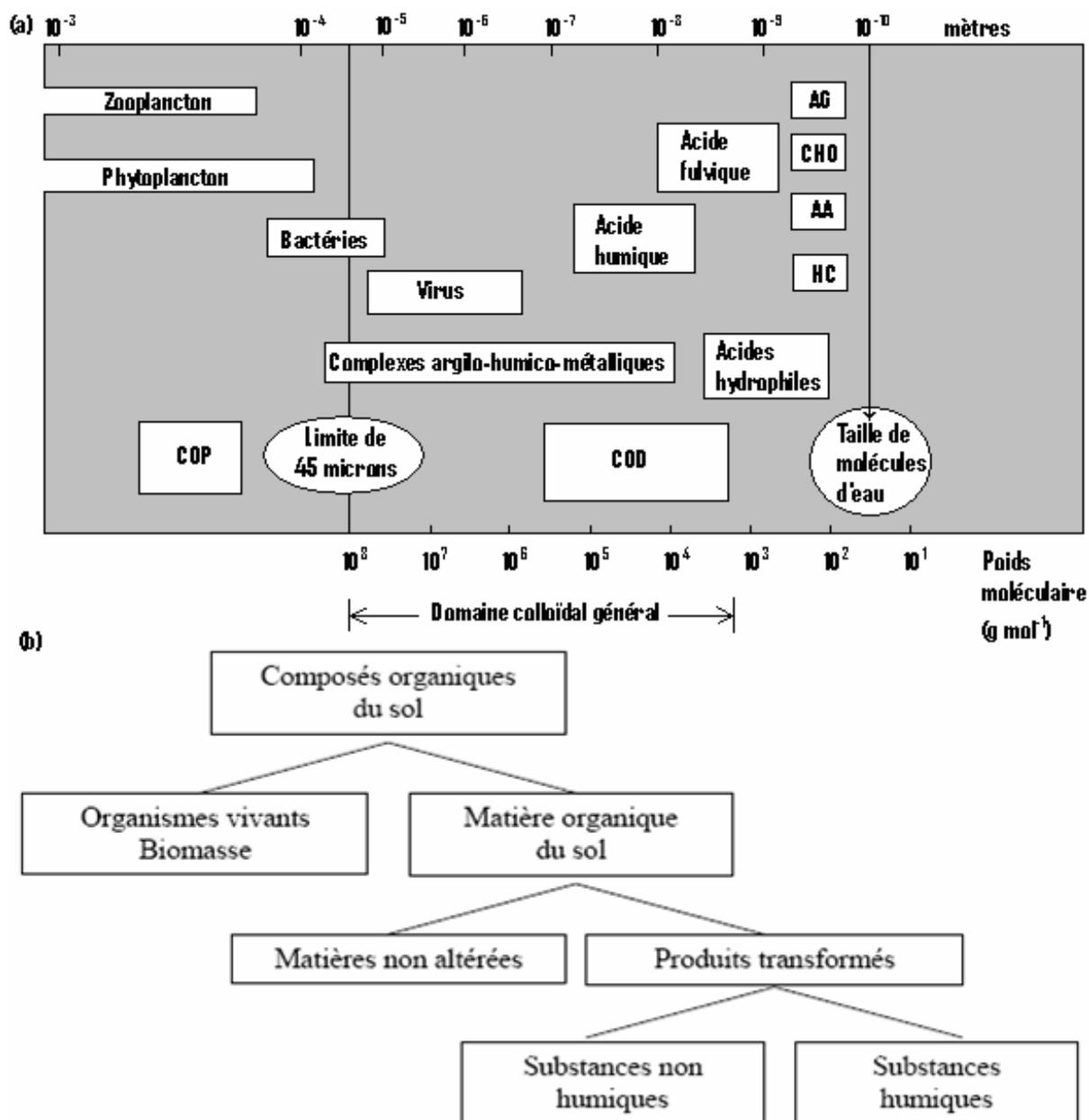


Figure 2.1 (a) Représentation schématique de carbone organique particulaire (COP) et carbone organique dissous (COD) en eau naturelle (AG: acides gras; CHO: carbohydrates; AA: acides aminés; HC: hydrocarbures [12] et (b) distribution de la matière organique des sols [54].

Les SH se trouvent donc dans le sol, les sédiments de rivières et mers, tourbe, eaux naturelles (voire même toutes les eaux naturelles [55, 56]) et autres matières naturelles en tant qu'un produit de dégradation de matière organique [57]. Leur abondance dans le sol est de l'ordre de deux à trois fois plus grande que celle de la masse vivante de matière organique dans et sur la surface de la Terre [49].

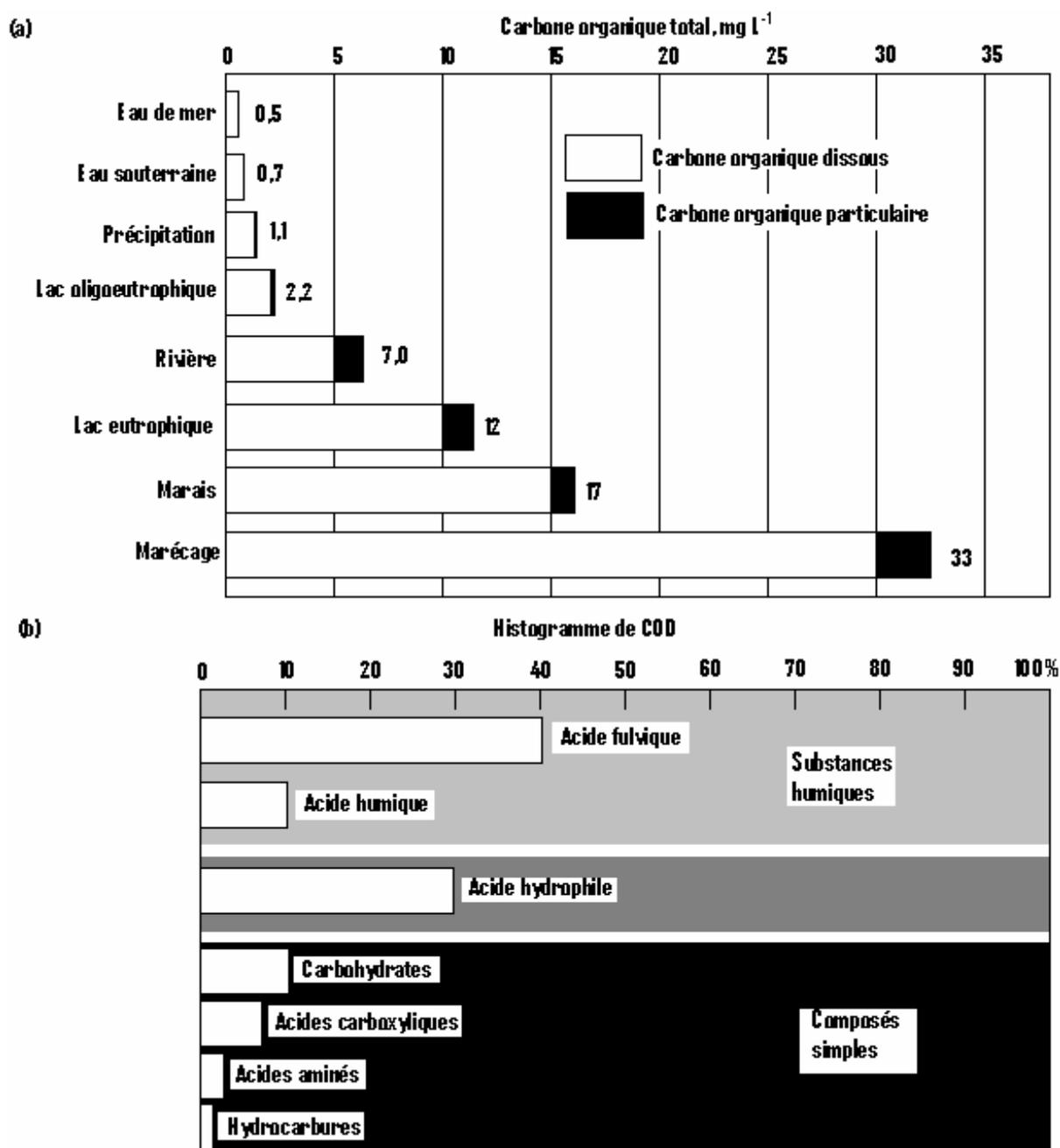


Figure 2.2 (a) Concentrations approchées de carbone organique dans quelques sources d'eau naturelles et (b) histogramme de COD pour eau de rivière moyenne avec un COD de 5 mg L⁻¹ [12].

Le carbone organique dissous (COD), défini comme étant la fraction du carbone organique total (COT) qui passe à travers une membrane ayant des pores de taille 0,45 μm , a des niveaux dans la gamme de 0,1 – 115 mg L⁻¹, avec 5,75 mg L⁻¹ comme étant une moyenne mondiale pour les courants d'eau. Et c'est le COD qui pose problèmes pour l'industrie de traitement d'eau. En dehors de provoquer couleur, goût et odeur, son élimination est essentielle pour minimiser le risque sur la santé posé par la formation d'hydrocarbures chlorés

potentiellement cancérigènes quand l'eau finale est désinfectée avec le chlore – le problème de SPD. Les composés impliqués sont acides aminés, acides gras, phénols, stérols, sucres, hydrocarbures, urée, porphyrines et polymères. Les polymères comprennent polypeptides, lipides, polysaccharides et SH. Quelques idées sur la variation de COD et les quantités de divers composés présents sont montrées dans Figure 2.2 (a et b); la variation est saisonnière aussi bien que régionale. Ainsi les rivières examinées aux Etats-Unis ont des quantités variables de SH à la fois le long d'une rivière et d'une rivière à une autre, allant de 0,30 à 30,0 mg L⁻¹. Le niveau en juin peut être quatre fois qu'en décembre [12].

Les SH représentent la plus large proportion (40-90%) de MON se trouvant dans les sols et les environnements aquatiques [58]. La teneur humique d'eaux douces de surface se range de 0,1 à 50 mg L⁻¹ en tant que COD, et pour les eaux d'océans la teneur varie de 0,5 à 5 mg L⁻¹ à la surface [59] (une part de la teneur humique est sous la forme de matière en suspension, en tant que particules soit organiques soit inorganiques enrobées organiquement [59]). Les SH comprennent généralement 30 à 50% (parfois 80% selon [12]) du COD de MON dans les eaux de surface (c'est-à-dire, quelques mg de COD jusqu'à quelques centaines de mg COD L⁻¹ [55], alors que la teneur en COT pour une eau de surface va de 3 (voire même 0,05 selon [60]) à 20 mg L⁻¹ [60-62]).

2.2 Origine des substances humiques

La matière végétale [63], décomposée par l'activité biologique du sol, donne naissance à des éléments minéraux solubles ou gazeux (SO₄²⁻, NH₃, etc.) et à des complexes colloïdaux (SH) qui sont stables et résistants à l'action microbienne (Figure 2.3) [56, 63].

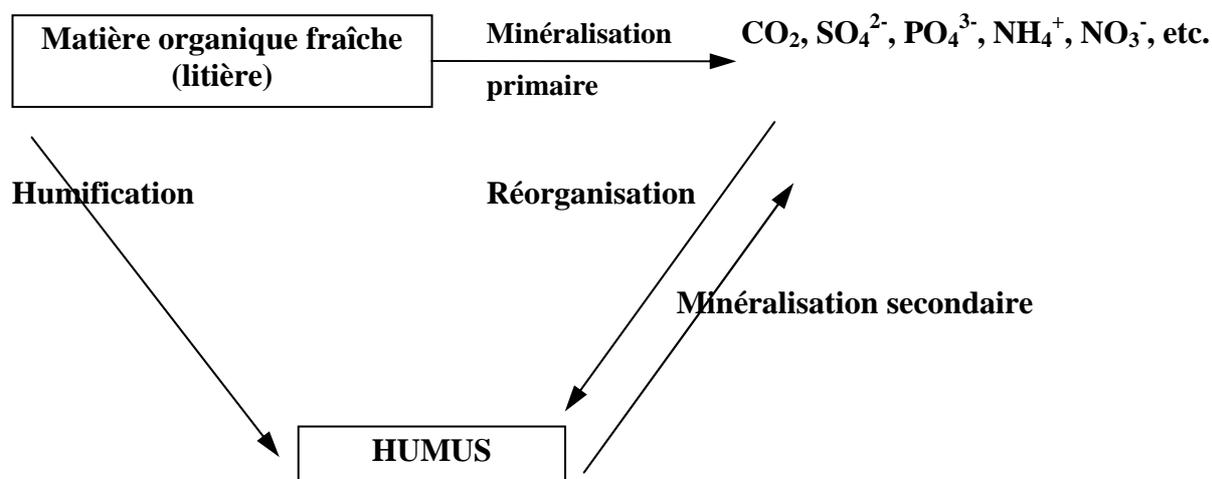


Figure 2.3 Schéma de l'humification [63].

Les précurseurs humiques, produits par la biodégradation de la matière organique originelle, animale et végétale [64-66], sont des composés aliphatiques simples (sucres, acides aminés) et des composés contenant des cycles phénoliques qui proviennent de l'hydrolyse des tannins, substances polyphénoliques des plantes [64], et de la décomposition de la lignine (Figure 2.4) [54, 63], polymère amorphe du phénylène propane dans les cellules de bois [64].

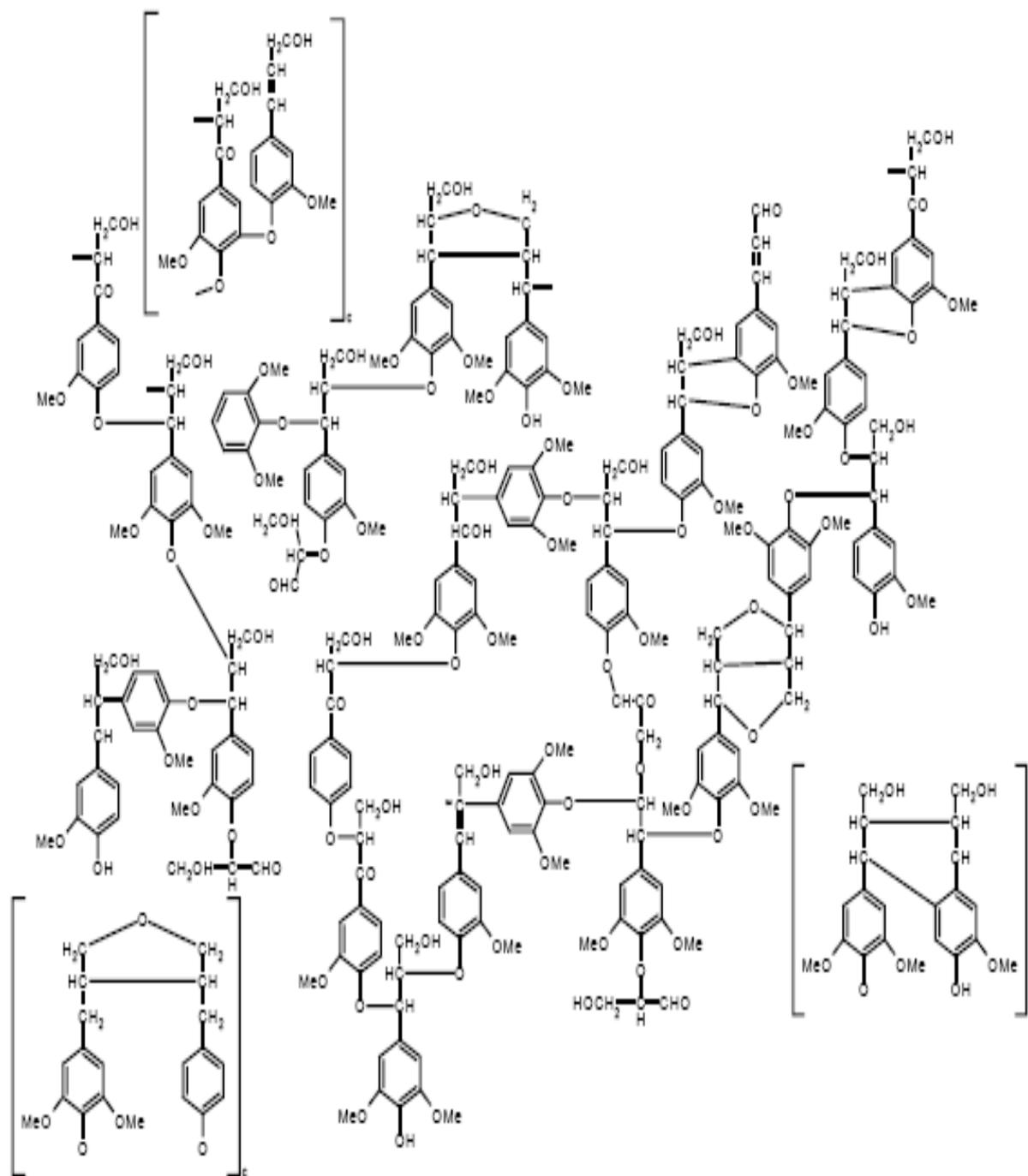
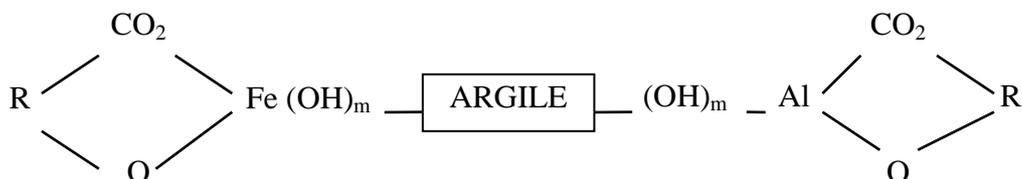


Figure 2.4 Structure schématique de lignine de hêtre [54].

Par insolubilisation et polymérisation, les précurseurs solubles évoluent, très rapidement, vers des SH, en s'oxydant sous l'influence des polyphénol-oxydases microbiennes. Il se forme d'abord des AF, dont les chaînes aliphatiques l'emportent sur les noyaux aromatiques, puis des AH, caractérisés par l'augmentation du volume des noyaux et diminution des chaînes aliphatiques, et enfin l'humine, en présence de l'oxyde de fer, à noyaux aromatiques très condensés mais pauvre en chaînes aliphatiques et en *groupes fonctionnels* (on appelle *groupes fonctionnels* les fonctions chimiques réactives situées en position terminale dans une molécule. Ces groupes sont souvent responsables du comportement chimique dans l'environnement de la substance qui les porte; c'est-à-dire les groupes fonctionnels déterminent la nature des groupes avec lesquels la substance réagit de préférence, la vitesse de cette réaction et la nature des liaisons dans lesquelles elle peut s'engager [67]), carboxyliques en particulier, ce qui abaisse leur solubilité:

Précurseurs \rightarrow AF \rightarrow AH \rightarrow Humine d'insolubilisation [63].

Les cations lourds (Al^{3+} , Fe^{3+}) insolubilisent les précurseurs phénoliques et forment avec les composés humiques des complexes [63, 68]. Les hydroxydes de fer cristallisent les processus de polymérisation enfin, adsorbés à la surface des argiles, ils constituent un lien entre les molécules insolubilisées et les argiles jouant ainsi le rôle de cation de liaison:



Les complexes ont tendance à devenir peu extractibles par les réactifs alcalins et à former de l'humine d'insolubilisation [63, 69].

Dans les milieux acides et à faible activité biologique, les processus physico-chimiques l'emportent sur le processus biologique [63].

Les SH jouent un rôle important dans plusieurs procédés agronomiques, environnementaux, et géochimiques [70-72].

Selon Oden (1919) [73, 74], les composés humiques sont fractionnés en quatre groupes (Figure 2.5):

- les humines (de couleur noire) insolubles dans une base forte,
- les acides humatomes et les AH solubles dans une base forte et insolubles dans un acide fort ($\text{pH} < 2$) (les premiers sont solubles dans les alcools, les seconds ne le sont pas),

- les AF solubles à la fois dans un acide fort et une base forte [57, 66, 73-76].

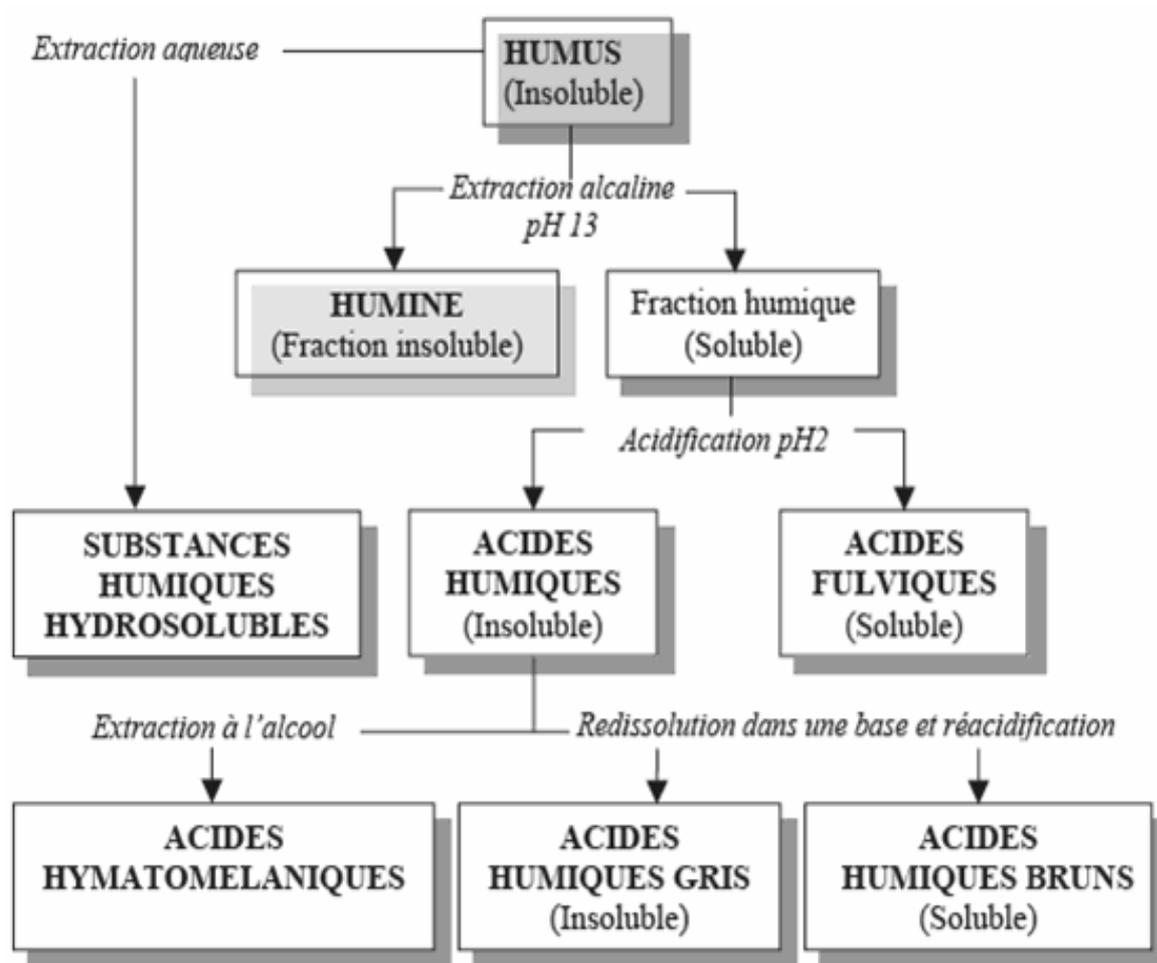


Figure 2.5 Fractionnement des SH [54].

La solubilité de ces fractions est fortement liée au poids moléculaire, complexité de ramification structurale, polarité moléculaire et composition chimique [72].

Même les AH sont fractionnés en deux groupes (Figure 2.5):

- AH marrons ou bruns,
- AH gris [54].

Les AH gris sont une fraction particulière des SH. Ils sont moins solubles que les marrons à cause de leur nombre réduit de groupes contenant oxygène et plus grand poids moléculaire. En général, ils sont insolubles jusqu'à pH 7 dans la présence d'électrolytes, et montrent une croissante stabilité dans l'eau au fur et à mesure que le pH est augmenté. Similaires à toutes les autres fractions de SH, les AH gris ont un fort caractère colloïdal, et sont l'objet du phénomène d'agrégation, qui peut être d'un grand intérêt environnemental [77].

2.3 Caractéristiques chimiques des SH

Conférant des teintes jaunâtre ou brunâtre à l'eau et contribuant à sa turbidité, les composés humiques se situent près de la limite inférieure du domaine colloïdal. En effet, leur taille est estimée à 0,47 ou même 10 nm [78, 79].

Les SH sont généralement réfractaires à toute biodégradation substantielle, à cause de leurs structures chimiques compliquées [80]. Elles sont considérées comme des mixtures polydispersées, hétérogènes et compliquées de composition non stœchiométrique [81]. À cause de leur énorme nombre de composés précurseurs différents et la complexité des processus de dégradation, une formule structurale exacte ne peut être tirée [57].

Les AH se conduisent comme étant des supramolécules qui sont capables de polymériser (oligomériser), s'agréger, former des micelles et peuvent former des ensembles supramoléculaires avec d'autres composés. L'interprétation des signaux obtenus d'AH avec n'importe quelle méthode analytique peut sembler difficile à cause de la polydispersité élevée dans la structure de ces matières [57].

Les matières humiques sont composées d'un squelette d'unités alkyl/aromatiques enchaînées par liaisons transversales par groupes d'oxygène et azote avec les principaux groupes fonctionnels étant acide carboxylique, hydroxydes phénoliques et alcooliques, et groupes de cétone et quinone [70, 82, 83]. Le squelette peut consister à un arrangement tridimensionnel d'anneaux aromatiques à plusieurs groupes fonctionnels et à chaînes secondaires [84-87]; entre ces anneaux aromatiques et les chaînes aliphatiques, la liaison chimique semble être, souvent, peu solide et facilement rompue, notamment dans certains AF, ce qui explique leur séparation aisée par chromatographie [88].

En ce qui concerne les SH colloïdales, elles sont composées d'une longue et enroulée chaîne de macromolécules enchaînées par liaisons tridimensionnelles, et elles sont chargées négativement à cause de leurs groupes acides ionisés [82].

Les SH ont tendance à former des complexes avec les ions métalliques tels que Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , (et antimoine [89], cadmium [90], cuivre et zinc [56]) et également à devenir adsorbées sur leurs hydroxydes [82] à cause de leur caractère colloïdal et leur grand nombre de groupes fonctionnels [72, 91].

Dans plusieurs eaux naturelles, on a remarqué que le fer trivalent, Fe^{3+} , est associé à des SH. Schnitzer (1971) [18] a ainsi estimé qu'une solution à 100 mg L^{-1} d'AF pouvait maintenir en solution $8,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Cette concentration est plus de deux fois supérieure à celle qu'on retrouve dans une solution en équilibre avec l'hydroxyde ferrique (pH 7) [18].

Hertkorn et al. (2004) [90] ont montré que le cadmium entre en coordination avec les ligands d'oxygène, azote, et soufre dans la MON. Sous toutes les conditions expérimentales examinées, le cadmium est essentiellement coordonné à l'oxygène; cependant, plusieurs preuves révèlent la participation de ligands d'azote, même en solutions acides où les ligands d'azote sont liés essentiellement aux protons. Sous conditions alcalines, jusqu'au tiers du cadmium peut être coordonné à l'azote, et un petit, mais non quantifiable, pourcentage de cadmium est coordonné aux ligands de soufre [90].

Aussi bien, les SH montrent une forte rétention de gaz atmosphériques tels qu'O₂, N₂ et CO₂, les rendant disponibles aux microorganismes et plantes, et également pour biominéralisation [72].

Tableau 2.1 Caractéristiques des SH [12, 54, 101].

	AF	AH
Couleur	jaune	brun
Degré de polymérisation	faible	élevé
Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	300 - 10000	700 - 300 000
Carbone	45%	62%
Oxygène	48%	30%
Acidité échangeable	1400	<500
Degré de solubilité	élevé	faible
Groupes typiques (méq g ⁻¹)		
Acides totaux	10,3	6,7
RCOOH	8,2	3,6
Phénolique OH	3,0	3,9
Aliphatique OH	6,1	2,6
Quinone, cétone	2,7	2,9
OCH ₃	0,8	0,6

Les composés humiques, notamment AF et AH, contiennent des groupes fonctionnels carboxyliques, hydroxyliques, et phénoliques qui, une fois dissous dans l'eau, deviennent, en fonction du pH [65], plus ou moins dissociés, formant des polyélectrolytes faiblement acides de charge négative [91-97]. En effet, pour un AF seul de rayon équivalent $1,4 \times 10^{-7}$ cm (1,4 nm), la densité de charge possible maximale est de l'ordre de $14 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($0,14 \text{ C m}^{-2}$) soit une charge électrique de 21 électrons ($1 e^- = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) [29]. Les SH peuvent, donc, être considérées comme solutions vraies de macro-ions [98] ou subcolloïdes ou petits colloïdes [29] hydrophiles négatifs [8, 74, 78, 88, 98-100] et devraient avoir des propriétés attribuées généralement à ce type de colloïde. L'une de ces propriétés est la coagulation de colloïdes humiques par différents électrolytes [98].

Les propriétés d'AF et AH ont été résumées et présentées dans le Tableau 2.1. Il peut être vu qu'AF contient presque 10% moins de carbone et 10% plus d'oxygène qu'AH, et a plus que le double de la teneur en groupes d'acide carboxylique. Ils ont une prépondérance similaire de groupes alcools, mais ils sont significativement plus faibles en poids moléculaire moyen. Les AF sont hydrophiles, alors que les AH sont plus hydrophobes en caractère [12].

Les AH sont moins acides que les AF, ainsi les anions conjugués sont des bases plus fortes dans l'ordre humate > fulvate. Ainsi donc, les ions métalliques lourds sont liés plus fortement par AH qu'AF. En traitement d'eau conventionnel avec sels d'aluminium ou fer, réalisé à des niveaux de pH où la matière organique est présente à la fois en tant qu'espèces acides ionisées et libres, les humates se fixent plus fortement sur le métal que les fulvates. Le plus grand nombre de points d'attachement dans le cas des polyanions les plus larges est un facteur supplémentaire ici. En plus, les molécules d'AH qui sont les plus larges non chargées et plus hydrophobes s'adsorbent plus fortement sur les floccs d'hydroxyde métallique que les plus petites molécules d'AF. Par suite, une eau contenant de grandes quantités des formes de poids moléculaire le plus faible de SH est plus difficile à traiter par procédé de coagulation, particulièrement si une telle eau est faible en turbidité [12].

D'autre part, le caractère hydrophobe peut s'attribuer à ces structures moléculaires complexes [62, 92, 102]. En effet, les SH sont plus hydrophobes que les non humiques. Hydrophobicité et charge due aux groupes fonctionnels ionisables (carboxylique et phénolique) déterminent leurs propriétés colloïdales, c'est-à-dire la tendance de devenir aisément agrégées et former des micelles ou précipités par neutralisation de charge en présence d'ions métalliques [47].

Quant à Kochany et Smith [49], ils vont plus loin en disant que les AH sont colloïdes et se comportent comme des argiles, même si la nomenclature suggère qu'ils sont acides et forment des sels vrais. Quand les sites d'échange cationique sur la molécule d'AH sont garnis essentiellement de cations d'hydrogène, la matière est considérée être un acide et est appelée en conséquence. Quand le cation prédominant sur les sites d'échange est autre qu'hydrogène, la matière est dite humate. Les humates de métaux alcalins monovalents (sodium, potassium) sont solubles dans l'eau, mais les humates de métaux multivalents (*e.g.* calcium, magnésium, aluminium, et fer) aussi bien ceux de métaux lourds sont insolubles [49].

En fait, les SH ont une large gamme de poids moléculaires et comprennent à la fois des portions hydrophiles et hydrophobes [103] (et c'est pour cette raison que Terashima et al. (2004) [104] considèrent les AH comme amphiphiles), ainsi elles peuvent être adsorbées sur les surfaces de plusieurs particules [105].

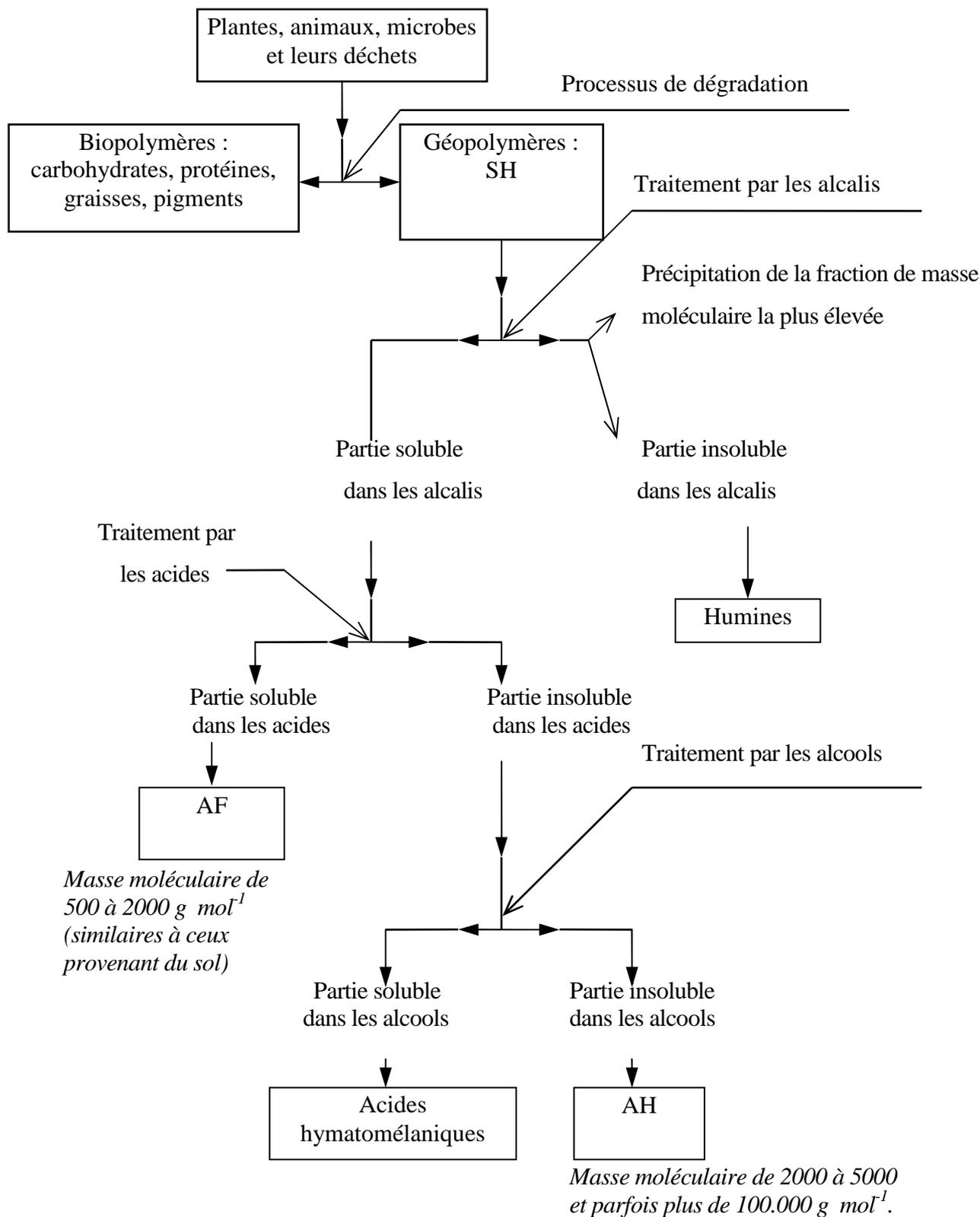


Figure 2.6 Origine et fractionnement des SH selon Saar et Weber (1982) [107].

Cependant, grâce à leur caractère colloïdal les SH sont elles-mêmes de bons adsorbants d'un grand nombre de substances moléculaires et ioniques. Ceci donne à ces substances un rôle clé dans la rétention et mobilisation d'éléments nutritifs et polluants dans l'environnement [106].

Cette dualité hydrophile-hydrophobe s'explique par la grande diversité des conditions naturelles de l'humification (site, acidité, etc.) [63, 88]. En outre, en termes d'ordre pratique (Figure 2.6), le bivocabale colloïde-hydrophobe est imputé à la fraction de masse moléculaire la plus élevée et aux humines, et le bivocabale subcolloïde (ou macromolécule ou bien polyélectrolyte)-hydrophile est affecté, par ordre croissant de priorité, aux AH, humatomélaniques, et AF.

Ainsi, la préparation d'hybrides inorganiques-organiques avec un nombre variable de molécules simples ou complexes fixées sur surfaces inorganiques a trouvé des applications scientifiques et technologiques dans plusieurs domaines. La préparation d'hybrides avec propriétés d'AH conduit à de nouveaux matériaux avec des caractéristiques de complexation d'AH et avec l'insolubilité, caractéristiques thermiques et chimiques de gel de silice [96].

D'autre part, l'activité de surface est une importante propriété des SH qui favorise les interactions avec substances organiques hydrophobes. Des valeurs élevées de pH et concentration élevée de SH abaissent la tension superficielle de l'eau. Ceci augmente la mouillabilité du sol et favorise les interactions de SH avec à la fois substances hydrophobes et hydrophiles en solution aqueuse [49].

Les SH contiennent également des quantités relativement élevées de radicaux libres stables, qui peuvent lier divers polluants environnementaux. L'augmentation dans la teneur en radicaux libres d'AH et AF en milieu aqueux avec augmentation du pH, irradiation de lumière visible ou en conditions réductrices améliore la réactivité chimique et biochimique du milieu [49].

Les masses moléculaires des SH sont, en général, inférieures à $10.000 \text{ g mol}^{-1}$ [64, 108, 109], mais une faible partie (10% de la matière humique) se présentant sous forme colloïdale aurait une masse moléculaire supérieure à $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ [64] allant jusqu'à $250.000 \text{ g mol}^{-1}$ [110] ou même $300.000 \text{ g mol}^{-1}$ [54].

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition des SH. De part leur nature organique, les SH sont composées de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O). Les constituants majeurs des AH et AF sont le carbone et l'oxygène. La présence de carbone et d'azote est plus élevée dans les AH que dans les AF. Inversement, la fraction fulvique contient plus d'oxygène (Tableau 2.2). Le rapport O/C

permet de différencier les AH ($O/C = 0,5$) des AF ($O/C = 0,7$). Le rapport H/C est inversement proportionnel à l'aromaticité ou au degré de condensation [54].

Tableau 2.2 Composition élémentaire des SH en % [54].

Élément	C	O	H	N	S
AF	40-50	44-50	4-6	<1-3	0-2
AH	50-60	30-35	4-6	2-6	0-2

La composition élémentaire moyenne des SH est [64, 111]:

C = 40 à 60 %

O = 30 à 50 %

H = 4 à 6 %

N = 0,5 à 2 %.

Les méthodes d'analyse des groupes fonctionnels ont permis d'observer une grande diversité de fonctions dans les SH tels que des groupes carboxyliques, phénoliques, alcooliques, énoliques, quinones et hydroxyquinones. La distribution relative de ces groupes varie d'après les types de substances. On a pu toutefois attribuer des caractéristiques spécifiques aux AH et AF. Ainsi l'acidité totale des AF est supérieure à celle des AH (Tableau 2.1). Les AF comportent plus d'atomes d'oxygène par unité de masse que les AH, ce qui coïncide avec un plus grand nombre de groupes carboxyles COOH, hydroxyles OH, aldéhydes et cétones C=O. La réactivité des SH est en partie due à la présence d'oxygène dans les groupes fonctionnels carboxyliques, phénoliques ou alcooliques. De plus, parmi les groupes contribuant aux caractères acides des SH, les acides carboxyliques (-COOH) sont plus importants que les fonctions alcooliques (-OH). Ces groupes fonctionnels sont impliqués dans les mécanismes de chélation et peuvent expliquer les propriétés hydrophiles des molécules humiques. L'utilisation des techniques de spectroscopie fournit de nombreuses informations sur la composition des SH. Leur fort caractère aromatique est mis en évidence dans les analyses de spectrophotométrie UV-visible. Toutefois, le carbone engagé dans des cycles aromatiques pourrait ne pas dépasser 50% du carbone total. La spectroscopie RMN permet la quantification des structures aromatiques, aliphatiques, phénoliques, carboxyliques et carbonyles. La dégradation des SH a montré qu'elles contiennent un faible pourcentage d'alcanes et d'acides gras et une forte proportion d'acides phénoliques et carboxyliques. Leur analyse infrarouge permet de dégager des spectres comportant des bandes d'absorptions

caractéristiques des molécules humiques. Les AH et AF présentent des spectres similaires, différant par l'intensité des bandes d'absorptions [54].

Malgré leur hétérogénéité, des similarités peuvent être observés entre les différentes fractions humiques comme la nature des atomes et des fonctions qui les constituent. Les principales différences résident dans la taille des molécules, leur composition en groupes fonctionnels et leur degré de ramification. Les proportions relatives de ces groupes influent directement sur les caractéristiques des fractions humiques et fulviques (Tableau 2.1). La différence de composition des AH peut s'interpréter par la détermination d'un taux d'humification caractérisant la réactivité chimique des substances. Ce taux exprime la proportion relative des groupes aromatiques et carboxyliques et varie proportionnellement à la réactivité des molécules humiques. Le taux d'humification est élevé lorsque les molécules possèdent une forte teneur en groupes carboxyliques et aromatiques polycondensés, de nombreuses structures conjuguées et des radicaux libres. Le taux d'humification est variable d'après la nature des sols, de la matière organique et du climat [54].

2.4 Structure des SH

Malgré de nombreuses études, la structure des SH reste mal définie et il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. La synthèse des SH aboutit à la formation de molécules de tailles, de composition et de configuration différentes [54].

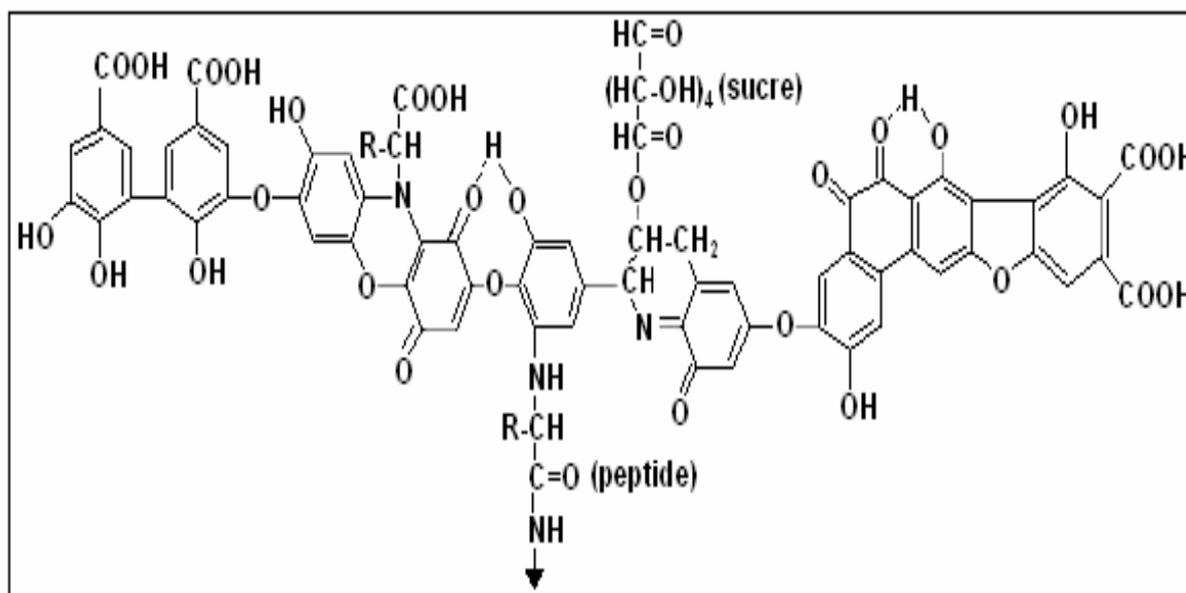


Figure 2.7 Modèle de Stevenson (1982) d'un AH [54].

Au regard de la complexité et de l'hétérogénéité du mélange humique, il est difficile d'extraire une fraction pure et la détermination de sa structure s'avère peu réalisable. Seule, l'analyse des structures a permis de mettre en évidence une série de groupes présents dans les différentes molécules humiques. Plusieurs modèles ont été proposés ne présentant en général que des séquences de structure chimique. Ils tiennent compte de la nature aromatique et phénolique des molécules et de la présence de groupes carboxyliques, quinones et de dérivés aminés peptidiques [54].

Parmi ces modèles, le modèle de Stevenson (1982) [54], représente les AH comme des macromolécules aromatiques complexes (Figure 2.7). Les groupes aromatiques sont substitués par des composés aliphatiques et la liaison de peptides et de sucres aminés explique la présence de l'azote dans ces structures [54].

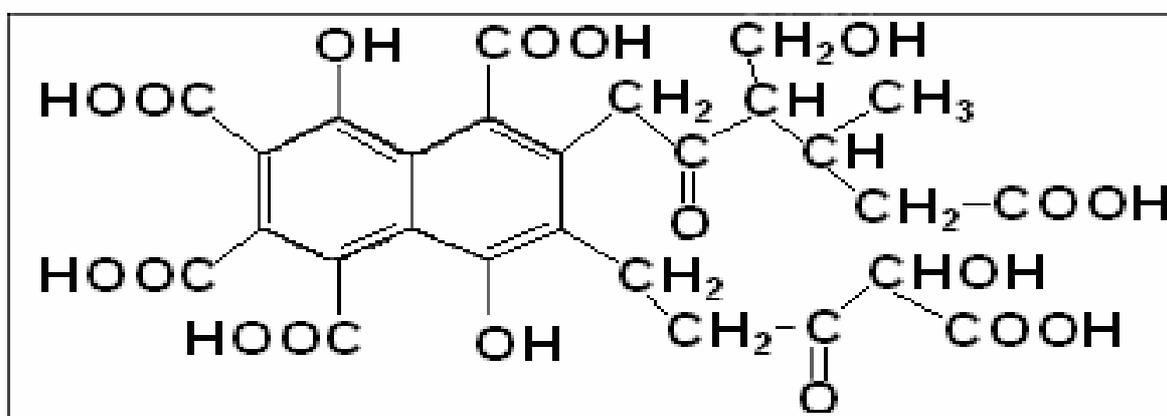


Figure 2.8 Modèle de Buffle (1988) d'un AF [54].

Le modèle hypothétique de Buffle (1988) [54], représentant un AF, contient des structures aromatiques et aliphatiques fortement substituées par des groupes fonctionnels (Figure 2.8) [54].

La notion de structure nécessite d'être définie tant le mélange humique est hétérogène. Des points de vue s'opposent quant à la représentation possible des SH. Ainsi, le modèle de Schnitzer (1978) [54] présente un motif structural élémentaire constitué d'un monomère aromatique substitué par différents radicaux (Figure 2.9). La structure tridimensionnelle des SH serait le résultat de polymérisations et d'assemblages aléatoires complexes de ces unités structurales, consolidé par des liaisons hydrogènes, des forces de Van der Waals, des interactions entre les électrons π de noyaux aromatiques voisins. Ce modèle privilégie les réactions d'estérification entre des acides gras et les groupes OH phénoliques. Les cycles aromatiques seraient en proportion moins abondants que les acides gras dans les AF. À l'inverse, ils seraient plus nombreux dans les AH [54].

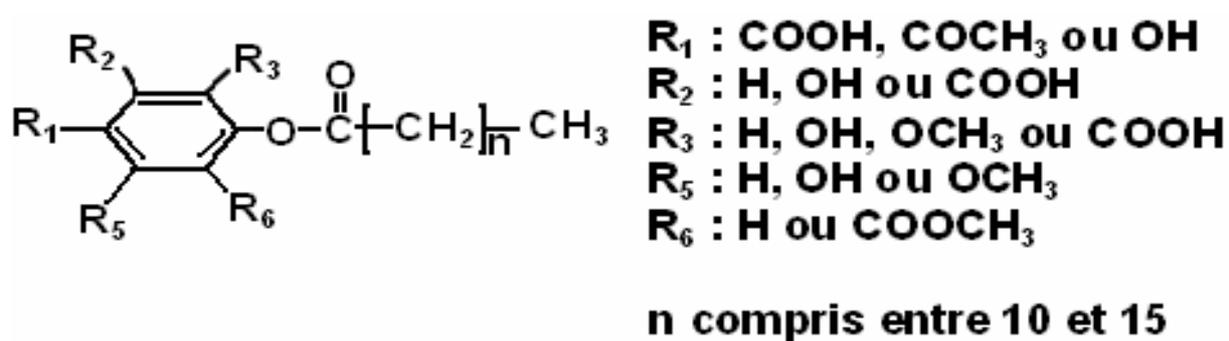


Figure 2.9 Monomère constitutif des SH d'après Schnitzer (1972) [54].

Piccolo (1993) [54] estime que la structure des SH n'est pas polymérique mais supramoléculaire, et correspond à l'assemblage de petites molécules par des liaisons faibles (Van der Waals, π - π) en conformation de haut poids moléculaire. L'observation microscopique des SH semble confirmer cette hypothèse. La structure des AH se présente sous forme d'un agrégat de corpuscules globulaires complexe et ramifié [54].

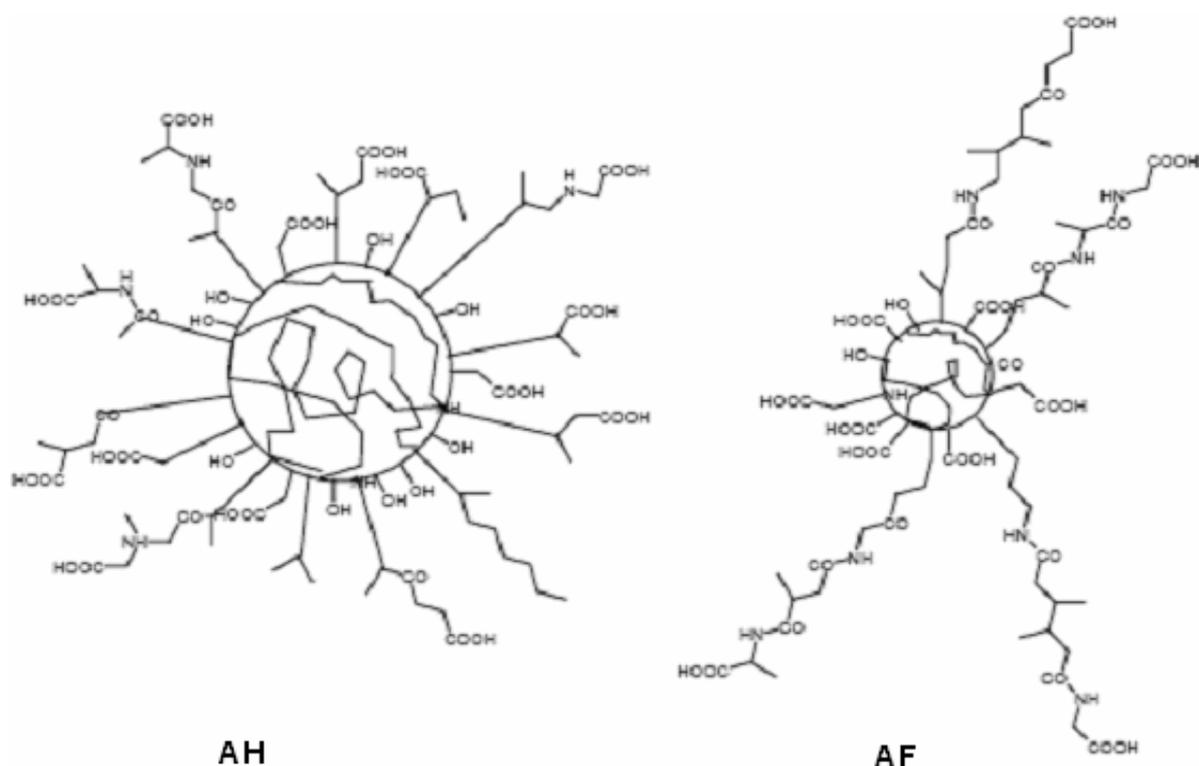


Figure 2.10 Modèle de structure des composés humiques d'après Andreux et Munier-Lamy (1994) [54].

La représentation d'Andreux (1994) [54], permet de comparer la structure des AH et AF. Elle propose une structure globale des SH avec un noyau central aromatique et sur lequel

sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (Figure 2.10). Les principales variations résident dans la répartition des carbones aromatiques et aliphatiques (plus de noyaux aromatiques dans les structures humiques) et le nombre de fonctions acides (acidités carboxyliques plus importantes dans les structures fulviques) [54].

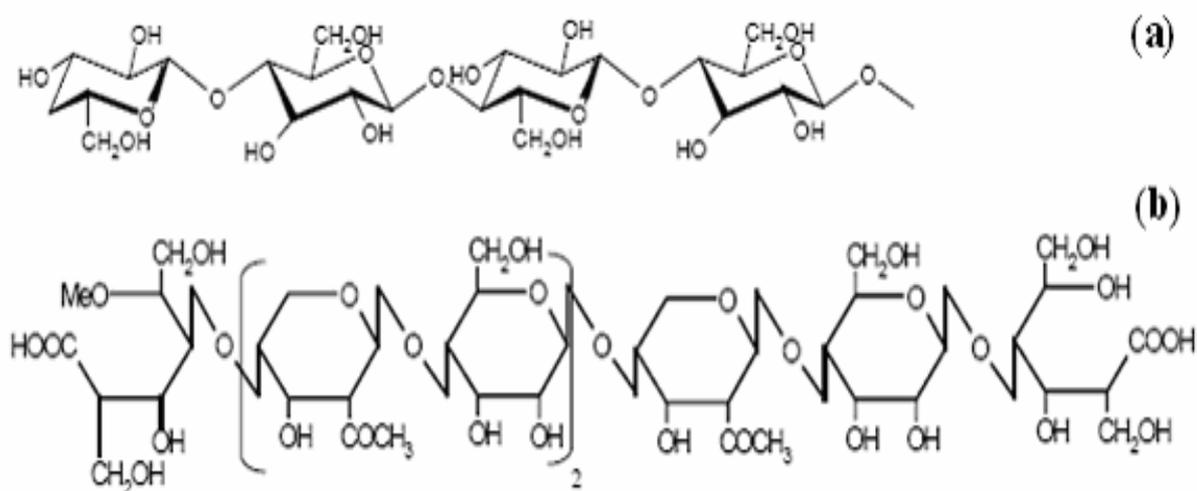


Figure 2.11 Structure de la cellulose (a) et schéma possible de la structure des SH biomimétiques d'après Richard (2002) (b) [54].

Enfin, Richard (2002) [54], a établi un modèle de structure des SH biomimétiques (Figure 2.11). Ce modèle représente des particules de haut poids moléculaire correspondant à des composés d'origine glucidique substitués sur les unités terminales des oligomères de cellulose [54].

Au travers de ces différents modèles, deux types de structure peuvent être distingués. Le premier type est directement lié aux processus de formation de SH qui définissent la composition et la taille des divers fragments et introduisent une notion de structure primaire des molécules humiques. Le second type de structure peut être assimilé à une structure secondaire (modèle de Shnitzer et Piccolo). Elle dérive des propriétés chimiques des molécules primaires et de leur capacité à établir des liaisons intra et inter moléculaire et la formation de structure polymérisée ou de complexe supramoléculaire. Globalement, sans obtenir une représentation caractéristique unique, l'étude de la structure des SH sur les composants structuraux et les groupes fonctionnels qui déterminent les propriétés des SH [54].

2.5 Effets indésirables des SH

Les composés humiques posent de graves problèmes à la qualité de l'eau potable. En effet:

- en conférant à l'eau une coloration jaunâtre-brunâtre, des goûts et des odeurs [112],
- en réagissant avec des composés toxiques tels que pesticides, par adsorption des pesticides sur la matière humique, pour diminuer leur mobilité, leur servir de véhicules, et les protéger contre toute transformation microbienne [105, 113], dans les systèmes aquatiques, aussi longtemps que 10 siècles [64], et métaux lourds, par formation de complexes organométalliques, pour les accumuler dans les chaînes alimentaires [114],
- et en formant avec le chlore, lors de la chloration de l'eau, des SPD, composés mutagènes et cancérigènes (attention ! même l'ozone peut réagir même dans l'eau potable embouteillée avec quelques composés organiques ou halogénures et conduire à la formation de SPD comme acides bromates (cancérigènes même à très faible niveau $\mu\text{g L}^{-1}$ selon l'OMS) et haloacétiques [115, 116], tels que les THM [1, 48, 105, 117-119] dont la teneur, d'après la norme américaine, n'est tolérable en dépassant le $1/10^{\text{ème}}$ d'un milligramme dans un litre d'eau potable [120] voire même $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ récemment [121], ou des composés organiques de plus petit poids moléculaire qui peuvent conduire à des problèmes de recroissance bactérienne dans les systèmes de distribution [1, 61] (le même phénomène a été observé avec l'ozone [1]) et capacité réduite d'adsorption dans les lits de charbon actif [117], d'où la nécessité de leur élimination.

Le danger sur la santé ne provient pas seulement des produits de chloration. Il a été rapporté qu'une prise d'une quantité considérable d'AH peut être l'un des facteurs étiologiques de la maladie de l'Indien Rouge (*Blackfoot disease*) [121].

2.6 Traitement des SH

Les SH peuvent être éliminées d'eau par un certain nombre de différents procédés de traitement parce que les SH sont des molécules organiques de poids moléculaire élevé portant une charge négative, comme des colloïdes. La méthode de traitement conventionnel est par coagulation/séparation de floccs [117, 123], mais également des procédés de sorption comme échange ionique et adsorption sur charbon actif [118] aussi bien que les procédés de filtration membranaire et procédés d'oxydation/biofiltration peuvent être utilisés [124]. Ces procédés, couplés à des techniques électriques voire acoustiques [125], devraient être améliorés.

2.6.1 Coagulation des SH

À cause de leur appréciable solubilité dans l'eau, les SH peuvent être considérées comme colloïdes macromoléculaires chargés anioniquement (à l'opposé aux dispersions colloïdales, qui sont généralement insolubles). Ainsi donc, les SH peuvent être éliminées par procédés de coagulation et floculation; ceci peut être atteint par l'addition de sel inorganique et/ou un polyélectrolyte cationique [103].

La plupart des résultats de la littérature concernant la coagulation des SH sont basés sur des techniques employées pour traitement d'eau potable (c'est-à-dire pour systèmes de faible force ionique). À une telle faible force ionique, la présence de cations divalents, tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} , a été trouvée augmenter la coagulation d'AH en solution. Également, grâce à leur taille quasi-colloïdale, les concentrations d'AH sont diminuées par forces ioniques élevées [55].

L'objet de la coagulation vis-à-vis de la MON est ainsi donc de convertir la matière organique soluble en une forme insoluble [126].

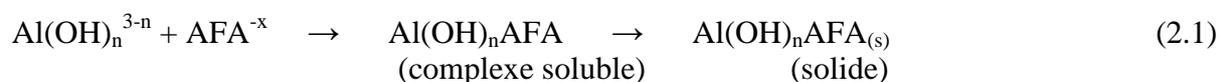
Puisque les MON sont presque toujours anioniques sur la gamme habituelle de pH d'eau naturelle (à cause de l'ionisation de groupes carboxyliques, les SH auront une charge anionique aux valeurs de pH plus élevées qu'approximativement 4 et sont généralement solubles sous ces conditions [24]), elles interagissent fortement avec des additifs cationiques, en particulier les coagulants métalliques hydrolysants et polyélectrolytes cationiques. Il y a une nette évidence que le dosage requis d'additif est fortement lié à la charge portée par les impuretés organiques. La charge doit être neutralisée afin que la précipitation des matières organiques soit efficace [105, 127].

Ainsi, l'élimination de la matière organique dissoute des eaux brutes est réalisée par coagulation avec un sel de métal hydrolysable tel qu'aluminium et fer. Quand ils sont ajoutés à l'eau, les coagulants d'aluminium et de fer forment des produits d'hydrolyse qui déstabilisent la matière organique présente dans l'eau brute. Les mécanismes de déstabilisation le plus souvent mentionnés dans la littérature comprennent neutralisation de charge, piégeage, et adsorption. Neutralisation de charge s'applique de préférence au pH acide, alors que *sweep flocculation* et adsorption sont fréquemment concernées dans les domaines pH-concentration du coagulant où précipitation abondante d'hydroxyde métallique est attendue [117]. En effet, aux valeurs de pH d'approximativement 5-6, les SH sont négativement chargées et hydroxydes d'Al et Fe sont positivement chargés, qui devraient donner forte adsorption et quelque neutralisation de charge; d'ailleurs, le floc ferrique préformé a été montré être un bon adsorbant de SH [24].

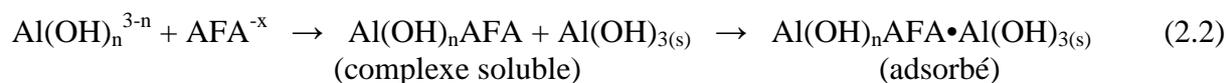
D'autre part, il a été trouvé que la coagulation est caractérisée par une compétition entre les ions OH^- et les groupes anioniques de l'AH pour les ions ferriques dans le processus de coagulation. Quand le pH est acide, c'est-à-dire la concentration d'ions OH^- est petite, les molécules d'AH peuvent favorablement entrer en compétition vis-à-vis des sites de liaison dans la coagulation, ce qui conduit à une précipitation beaucoup plus compacte et une élimination globale plus importante d'AH [82].

Edzwald et Tobiason (1999) [121] ont considéré deux mécanismes pour coagulation avec alun de MON. L'acide fulvique aquatique (AFA) est la forme majeure de matière humique aquatique, et est utilisée ici comme un composé modèle pour coagulation de MON. L'AFA a une charge négative totale élevée de presque $15 \mu\text{eq mg C}^{-1}$. Sa charge est dépendante du pH du fait de la présence de groupes carboxyliques et phénoliques avec des valeurs approximatives de $7,5 \mu\text{eq mg C}^{-1}$ à pH 5,5 et $10 \mu\text{eq mg C}^{-1}$ ou plus à pH 7 [121].

Le premier mécanisme implique réactions entre espèces d'hydrolyse d'aluminium formées très rapidement par ajout d'alun à l'AFA. La charge négative sur l'AFA crée une demande de coagulant. Une fois satisfaite par espèces d'hydrolyse d'aluminium chargées positivement, il y'a une précipitation directe de l'AFA [121]:



Le second mécanisme implique réactions entre espèces d'hydrolyse d'aluminium et AFA, dans lequel la charge de l'AFA est neutralisée ou réduite nettement suivie par adsorption du complexe sur solides d'hydroxyde d'aluminium [121]:



La stœchiométrie des réactions de coagulation entre coagulant et couleur naturelle a été souvent rapportée. Pour les deux mécanismes cités ci-dessus, il y a une stœchiométrie dépendante du pH entre la dose d'Al requise pour coagulation et la concentration de MON ou COD. La charge négative associée à la MON crée une demande de coagulant. L'hydrolyse d'Al se produit *in situ* quasi instantanément de telle sorte que les espèces chargées positivement disponibles pour réaction avec MON soient dépendantes du pH. En utilisant l'information du Tableau 2.3, la charge moyenne sur les espèces d'hydrolyse d'Al à pH 5,5 est presque + 1,5 ($\text{Al(OH)}_{1,5}^{1,5+}$) diminuant jusqu'à + 0,5 ($\text{Al(OH)}_{2,5}^{0,5+}$) à pH 6,5. Au-dessus de

pH 7, la fraction d'espèces d'hydrolyse d'Al chargées positivement est faible et diminue avec l'augmentation de la température. À pH 6,5 par exemple, 1 mg L⁻¹ d'Al soluble devrait fournir presque 18 µéq L⁻¹ de charge positive. À ce pH, la charge négative d'AFA est un petit peu inférieure à 10 µéq L⁻¹, disons 9 µéq L⁻¹ par unité de concentration de carbone. Ceci donne une stœchiométrie théorique pour coagulation de presque 0,5 mg Al/mg C. Des données stœchiométriques empiriques sont en accord approché. Les stœchiométries observées dépendent du pH augmentant jusqu'à 1 mg Al/mg C à pH 7 [121].

Tableau 2.3 Espèces d'aluminium solubles et charge positive en fonction d'hydrolyse [121].

Espèce	OH/Al	Charge moyenne par Al	Charge/Al (µéq/mg d'Al)
Al ³⁺	0	3	111
Al(OH) ²⁺	1	2	74
Al(OH) _{1,5} ^{1,5+}	1,5	1,5	55,6
Al(OH) ₂ ⁺	2	1	37
Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺	1,25-2,5	0,54	19,9
Al(OH) _{2,5} ^{0,5+}	2,5	0,5	18,5

Cette analyse illustre pourquoi la coagulation à faible pH avec alun peut être faite à de plus faibles dosages qu'à pH plus élevé et pourquoi coagulation à pH au-dessus de 7 est difficile et coûteuse, particulièrement avec des températures d'eau plus élevées (15-25°C) [121].

Selon Kazpard et al. (2006) [128], plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'interaction de MON avec espèces coagulantes hydrolysées. Neutralisation de charge est pensée se produire à faible pH comme proposé par relations stœchiométriques entre demande de coagulant et concentration de COD, ou restabilisation par surdosage, alors que sous conditions favorisant précipitation d'hydroxyde métallique, piégeage physique et/ou adsorption de matière organique sur le précipité fraîchement formé sont supposés jouer un rôle majeur dans l'élimination de MON [128].

Cependant, aucun des mécanismes de déstabilisation précédents n'explique la faible efficacité de réduction qui ne dépasse pas 60% dans la plupart des cas. La MON est en fait un mélange très complexe de composés organiques dérivés de sols ou produits à l'intérieur d'eaux de surface et sédiments par processus biologiques et chimiques. Des recherches récentes [128] ont montré que les molécules de plus large poids moléculaire sont plus efficacement éliminées que les plus petites, et que la fraction hydrophobe de MON est plus facilement déstabilisée par coagulation que composés hydrophiles. La sélectivité dépend également de la nature du

coagulant, puisque les polysaccharides sont plus aptes à être éliminés avec polychlorosulfate d'aluminium, alors que les polyhydroxyaromatiques sont éliminés de préférence par chlorure ferrique. Une autre difficulté dans l'identification de mécanismes de déstabilisation de MON concerne la spéciation de sels métalliques hydrolysables utilisés comme coagulants. Même si la chimie aqueuse de coagulants basés sur aluminium et fer est à présent beaucoup mieux décrite, la formation d'espèces métalliques hydrolysées peut être altérée en présence de la MON. Ainsi, Vilgé-Ritter et al. (1999) [128] montraient que l'hydrolyse de chlorure ferrique est encombrée au stade oligomère (typiquement trimères) durant la coagulation de MON contenue dans l'eau de rivière et lac. D'autre part, Masion et al. (2000) [128] indiquaient que les espèces d'aluminium hydrolysées peuvent être dépolymérisées par ligands organiques naturels [128].

Dans plusieurs cas il n'est pas facile de distinguer entre les mécanismes de précipitation et adsorption. Dans une récente étude [24] l'une et l'autre ont été montrées opérer, suivant pH et dosage de coagulant. Les SH isolées à partir de sédiments de lac dans Xi'an (Chine) ont été coagulées avec alun à différentes valeurs de pH et sur une gamme de dosages. L'élimination a été contrôlée par la réduction en absorbance UV (à 254 nm) après une coagulation normalisée et procédure de sédimentation. La ME des particules déstabilisées a été immédiatement déterminée après mélange rapide du coagulant. Dans ce cas les valeurs de ME ont été converties en potentiels Zêta [24].

Les résultats en Figure 2.12 (a) montrent l'absorbance UV résiduelle et potentiel Zêta en tant que fonctions de dosage d'alun à pH 5,0. Le dosage d'alun est exprimé sur la base de concentration de SH en tant que mg Al/mg de COT. Il y'a une région d'importante réduction en absorbance UV entre approximativement 0,1 et 0,2 mg Al/mg COT, qui correspond très bien au point où le potentiel Zêta change de signe. Ceci est une forte preuve pour un mécanisme de neutralisation de charge simple sous ces conditions. Aux plus élevés dosages d'alun il y'a une autre région où l'absorbance est réduite, mais celle-ci n'est pas liée à n'importe quel important changement en potentiel Zêta. L'implication est qu'adsorption sur un précipité hydroxyde est responsable de l'élimination [24].

À pH 7, les résultats sont assez différents. La Figure 2.12 (b) montre qu'il y'a une appréciable réduction en absorbance UV à approximativement 0,2 mg Al/mg COT, qui s'améliore progressivement aux plus élevés dosages. Le potentiel Zêta reste négatif sur l'entière gamme de dosage, mais s'approche de zéro aux dosages les plus élevés. Il est très probable que l'élimination de SH sous ces conditions soit entièrement par adsorption sur

hydroxyde d'aluminium précipité. La réduction en absorbance est légèrement plus grande au pH plus élevé, particulièrement aux plus élevés dosages d'alun [24].

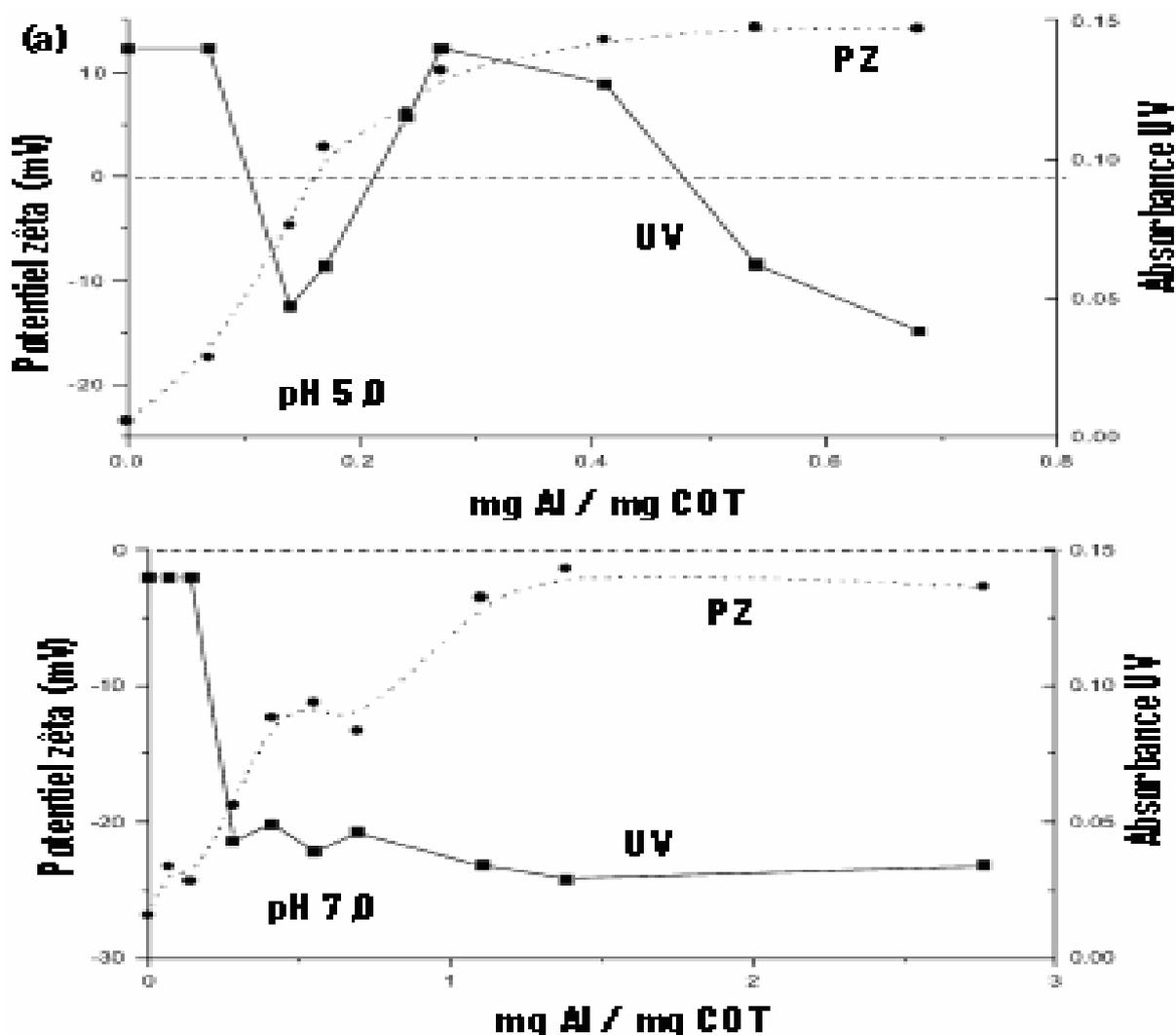


Figure 2.12 (a) Élimination de MON aquatique par coagulation avec alun à pH 5, montrant absorbance UV à 254 nm résiduelle et potentiel Zêta de matière coagulée. Les dosages d'alun sont montrés relatifs à teneur en carbone organique de l'échantillon d'eau (mg Al/mg COT). (b) Comme pour (a), mais pour coagulation à pH 7 [24].

La coagulation sur jar test, la coagulation en lit fluidisé, et la coagulation électrochimique tels sont les procédés examinés, parmi d'autres, dans le Laboratoire de Milieux Poreux et Dispersés du Département de Chimie Industrielle, en vue d'éliminer l'AH, commercialisé par Aldrich Chemical Company et Acros Organics Company, de solutions synthétiques à base d'eau distillée et eau du robinet. Dans ce qui suit, un sommaire sur les trois coagulations est exposé.

2.6.1.1 Coagulation sur jar test

L'étude de la réduction de l'AH (et la bentonite) par coagulation sur jar test a permis de conclure que [129]:

- la meilleure réduction (72,7%) de l'AH d'une solution synthétique, à 15 mg L⁻¹, préparée à partir de l'eau de robinet, est obtenue à pH 4 à une dose en alun de 22 mg L⁻¹; le mécanisme y prépondérant est celui de déstabilisation par neutralisation de charge [68],
- la réduction de la bentonite de la suspension synthétique, à 10 NTU, nécessite des doses en alun beaucoup plus moindres que celles pour la réduction de l'AH ; réellement, la réduction la plus élevée est atteinte à pH 7, à une dose en alun de 18 mg L⁻¹, indiquant ainsi que le mécanisme le plus probable est celui de la *sweep flocculation* associée à l'adsorption (l'hydrolyse accélérée d'Al³⁺ pousse l'AH à s'adsorber sur la surface de Al(OH)_{3(s)} [68]),
- la réduction de la turbidité et de l'absorbance de la suspension mélange (bentonite à 10 NTU et AH à 15 mg L⁻¹) avoisinait les 94% pour la première et les 83% pour la seconde à pH 5 et à une dose en alun de 26 mg L⁻¹, le mécanisme favorisant cette élimination est la *sweep flocculation* associée à l'adsorption; en outre, la réduction de la turbidité et de l'absorbance de la suspension mélange sont plus élevées que celles de la solution d'AH et de la suspension de bentonite prises séparément [129].

La littérature récente vient de confirmer ces résultats. En effet, la matière organique forme avec les argiles un complexe colloïdal appelé complexe argilo-humique. Ce complexe est chargé électronégativement en raison de la présence de fonctions carboxyles (RCOO⁻) et hydroxyles acides (RO⁻). Les liaisons entre les SH et les cations solubles du sol sont réalisées au niveau du complexe argilo-humique par échange cationique et protonique sur les fonctions -COOH et -OH. Ces complexes peuvent aussi interagir avec des ions, des oxydes, des hydroxydes métalliques et des minéraux pour former des complexes organométalliques [54]. En outre, la complexation métal-humate est fortement dépendante du pH étant donné que les sites de fixation acides (groupes carboxyliques et phénoliques hydroxyles) sont bloqués par protonation [130]; ainsi les AH, dans leur forme échangée-H⁺, ne sont pas solubles dans l'eau [131]. En effet, les SH adsorbées peuvent modifier les propriétés physicochimiques de la surface minérale adsorbante, rendant ainsi surfaces minérales hydrophiles plus hydrophobes et plus capables d'adsorber des polluants organiques [58].

Selon Edwards et Amirtharajah (1985) [99], les mécanismes d'élimination d'AH ont quelques similitudes avec ceux d'élimination de turbidité mais ont également des différences subtiles et distinctes. *Sweep flocculation* pour élimination de turbidité (pH ~ 7,0-8,0) est essentiellement question d'emprisonnement physique et collisions provoquant floculation,

alors qu'élimination de la couleur dans cette gamme de pH implique adsorption sur les floes d'aluminium. Dans le mécanisme neutralisation de charge pour élimination de turbidité, les particules sont à enrober avec les produits solubles ou solides d'hydrolyse d'aluminium qui causent déstabilisation, conduisant à une réduction du potentiel répulsif et floculation. Pour élimination de la couleur, neutralisation de charge peut amener à la formation d'un précipité humate d'aluminium. Une preuve directe et sans équivoque de ces mécanismes n'est pas disponible; cependant, les données des études de la littérature sont en accord avec cette généralisation [99].

D'autre part, d'après une étude effectuée sur le rôle de MON lors de coagulation de matière colloïdale dans les eaux de surface [17], il a été trouvé que la matière organique pédogénique (extraite du sol, essentiellement AF) peut *stabiliser* les particules inorganiques colloïdales et ainsi réduire la coagulation [17] et des dosages de coagulant élevés peuvent être exigés [24]. En fait, pour eaux avec concentrations élevées de matière organique, il y'a souvent une relation stœchiométrique entre la teneur organique (COD) et le dosage de coagulant requis. Le pH optimal d'élimination de matières organiques dissoutes est d'habitude plutôt inférieur (typiquement, pH 5-6) que celui d'élimination de particules en suspension. Quand le procédé de coagulation en traitement d'eau est spécialement modifié pour assurer une bonne élimination de matière organique il est souvent connu en tant que *coagulation améliorée* [24].

2.6.1.2 Coagulation en lit fluidisé

L'étude de la réduction de l'AH par coagulation en lit fluidisé, sur une installation expérimentale réalisée au Laboratoire, a permis de conclure que [132]:

- la déstabilisation par neutralisation de charge des macromolécules organiques a lieu pendant l'étape de coagulation, de l'injection du coagulant vers l'amont du lit, puisque des colloïdes y sont observés, ces derniers sont agglutinés durant l'étape de floculation, au sein du milieu granulaire, mettant en jeu à la fois les grains de résine et les microflocs,
- l'élimination de l'AH, pour un pH optimal égal à 6, en fonction du gradient de vitesse est y régie ainsi:

- une première zone dont le gradient de vitesse G varie de 62 à 120 s^{-1} pour la coagulation (temps de séjour t_s de 259 à 130 s, soit un critère de Camp Gt_s allant de $1,6 \times 10^4$ à $1,56 \times 10^4$ tout en sachant que $10^4 \leq Gt_s \leq 10^5$) et de 44 à 54 s^{-1} pour la floculation (temps de séjour de 502 à 333 s, soit un critère de Camp Gt_s allant de $2,2 \times 10^4$ à $1,8 \times 10^4$) marquée par

une élimination de 80% qui ne peut être imputée qu'à une filtration puisque le taux d'expansion, dans ces conditions, n'y excède pas 1%,

- une deuxième zone dont le gradient de vitesse s'étend de 120 à 350 s⁻¹ pour la coagulation (temps de séjour de 130 à 43 s) et de 54 à 71 s⁻¹ pour la floculation (temps de séjour de 333 à 193 s) où effectivement la floculation a lieu, la réduction optimale est de 70% pour un gradient de vitesse de 177 s⁻¹ pour la coagulation (temps de séjour de 86 s) et de 60 s⁻¹ pour la floculation (temps de séjour de 4,47 minutes au lieu de 30 minutes pour le procédé classique), pour un taux d'expansion égal à 25%,

- l'élimination de l'AH en fonction de la dose du coagulant est y dictée comme suit:

- pour une dose inférieure ou égale à 5 mg L⁻¹, aucune réduction n'a été décelée,

- pour une dose de 10 mg L⁻¹, la réduction atteint 63%,

- pour des doses comprises entre 15 et 18 mg L⁻¹, la réduction est de 70%,

- l'influence de la hauteur du lit sur la réduction de l'AH a révélé que:

- pour une hauteur de 180 cm (gradient de vitesse constant, temps de séjour 568 s), la réduction n'a pas dépassé les 72%,

- pour une hauteur de 41 cm (gradient de vitesse constant, temps de séjour 129 s), la réduction a été estimée à 31%,

- pour un essai sans grains de résines donc l'étape de floculation en milieu granulaire y a été écartée, l'absorbance à 395 nm augmentait, au lieu de diminuer, à un taux de 20%, ceci suggère la formation de complexes humiques-métalliques espèces à pouvoir absorbant élevé,

- la performance de ce procédé, de coagulation en ligne et floculation en lit fluidisé, est imputée, entre autres, à l'absence du phénomène de mélange axial; en effet, d'après une étude [133] théorique, il s'est révélé que le réacteur à écoulement piston, parmi d'autres, n'est pas affecté de mélange en retour en d'autres termes, en l'occurrence, toutes les molécules d'AH auraient le temps et l'espace, à optimiser, nécessaires pour être neutralisées.

2.6.1.3 Coagulation électrochimique

Cependant, les procédés de traitement d'eau conventionnels de coagulation, décantation, et filtration sur sable enlèvent entre 20 et 50% des SH dissoutes. À cause de la nature du traitement, les plus larges molécules (AH) sont généralement éliminées de préférence, laissant les plus petites molécules (AF), beaucoup plus grandement chargées en solution [1, 110].

L'EC des différentes solutions (AH) et suspensions (bentonite) a permis d'aboutir à un certain nombre de conclusions [129]:

- pour l'eau distillée, le cation libéré par l'anode, trivalent et, bivalent en moindre mesure, se trouve, célibataire au pH acide et, lié aux hydroxyles quand le pH est neutre ou alcalin, rendant l'eau distillée une solution colorée (jaunâtre) pour le premier cas et une suspension pour le second,
- pour la solution d'AH, le mécanisme de neutralisation de charge, relevé au pH acide, est plus efficace en matière d'élimination de l'absorbance et, coexiste au pH neutre avec le mécanisme d'adsorption en moindre mesure; l'adsorption prédominante, quand le pH est basique, manifeste moins d'abattement de la couleur,
- pour la suspension de bentonite, le mécanisme de neutralisation de charge, relevé au pH acide, est plus efficace en termes d'élimination de la turbidité, cependant, le mécanisme d'adsorption-*sweep flocculation* est aussi performant au pH basique; la coexistence de ces deux mécanismes, au pH intermédiaire, n'est que d'une assez moyenne efficacité,
- pour la suspension mélange de bentonite et d'AH, le mécanisme de neutralisation de charge-*sweep flocculation*, observé au pH acide, est plus efficace en matière d'élimination de la turbidité; d'autre part, le mécanisme d'adsorption-*sweep flocculation* est d'une efficacité moyenne, la coexistence de ces deux mécanismes, quand le pH est neutre, induit de meilleures performances.

2.6.1.4 Autres approches de mécanisme de la coagulation des SH

La coagulation des SH a été discutée en termes de changement de conformation moléculaire, d'une approche beaucoup plus microscopique, et de la théorie de la double couche (la théorie de Deryaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)) [55].

La théorie de la double couche considère les contributions électrostatiques répulsive (double couche) et attractive (Van der Waals) à l'énergie potentielle de l'interaction de particules colloïdales et peuvent être appliquées aux colloïdes humiques en première approximation. Les molécules humiques peuvent posséder une grande charge négative grâce à la déprotonation des groupes carboxyliques et phénoliques; comme une conséquence, les cations sont attirés dans une compacte couche adjacente à la surface humique (c'est-à-dire la couche fixe), avec une concentration diminuant graduellement avec distance croissante à partir de la surface humique, aboutissant à une couche double diffuse [55].

Un système colloïdal est déstabilisé (coagulation, précipitation) quand des systèmes à double couche réagissent les uns sur les autres, grâce à leur mouvement Brownien. Dans la

théorie de double couche, la stabilité colloïdale dépend de plusieurs paramètres; par exemple, la coagulation augmente avec l'augmentation de z , la charge de l'ion présent dans la double couche, et/ou l'augmentation de κ , le paramètre de Debye-Hückel, qui est directement proportionnel à $I^{1/2}$ ($1/\kappa$ est appelé l'épaisseur de la couche double, I est la force ionique) [55]. L'étude de Wall et Choppin [55] montre une augmentation de coagulation avec augmentation de charge cationique, augmentation de force ionique, ou diminution de la taille des ions hydratés présents dans la double couche, dans le cas de cations alcalins ou divalents. Les rayons des cations hydratés sont inversement proportionnels aux rayons ioniques; c'est-à-dire, pour les hydrates, les rayons varient $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ et $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ [55].

Cependant, la théorie de la double couche [129] a tenté d'expliquer le mécanisme de la coagulation en se basant, pour commencer, sur des hypothèses entre autres [100]:

- les particules sont de taille colloïdale,
- les colloïdes sont hydrophobes,
- les colloïdes sont de même nature [98, 100].

La théorie de la double couche électrique a proposé des réponses pour les particules colloïdales hydrophobes, elle reste cependant incapable de traiter les hydrophiles.

Une autre question concerne le passage hydrophile-hydrophobe emprunté par les polyélectrolytes, puisque la formation de flocs en a été précédemment observée (voir section 2.6.1.2). La formation de complexes humiques-métalliques, espèces à pouvoir absorbant élevé, suivie par l'adsorption de ces complexes les uns sur les autres ou par la réaction de ces complexes métal-humates avec Al^{3+} (ou Fe^{3+}) pour aboutir à une phase solide (colloïdes), a été présentée comme un lien entre les deux bornes (Figure 2.13).

Une explication, plus pénétrante, de cette transmission de phase peut être trouvée dans la théorie développée par Fuoss, Strauss, et Cathers [98]. D'après cette théorie (effet Fuoss), l'effet d'ajout de sel à un polyélectrolyte peut être interprété comme suit:

Quand les polyélectrolytes sont dissous dans l'eau, leurs groupes fonctionnels, carboxyliques et hydroxyliques, deviennent plus ou moins dissociés; comme une conséquence de ceci, une répulsion mutuelle des groupes fonctionnels négatifs a lieu et le polyélectrolyte prendra une configuration prolongée. Par addition de coagulant, ce comportement est radicalement modifié: les cations seront attirés vers les groupes négatifs, la fixation des cations sur les groupes ionisés peut être électrodynamique-statique ou par réaction chimique, ceci occasionne une réduction de la répulsion électrostatique intramoléculaire dans la chaîne du polymère et, donc, favorise l'enroulement de la chaîne; en conséquence, les macromolécules humiques changeront de forme.

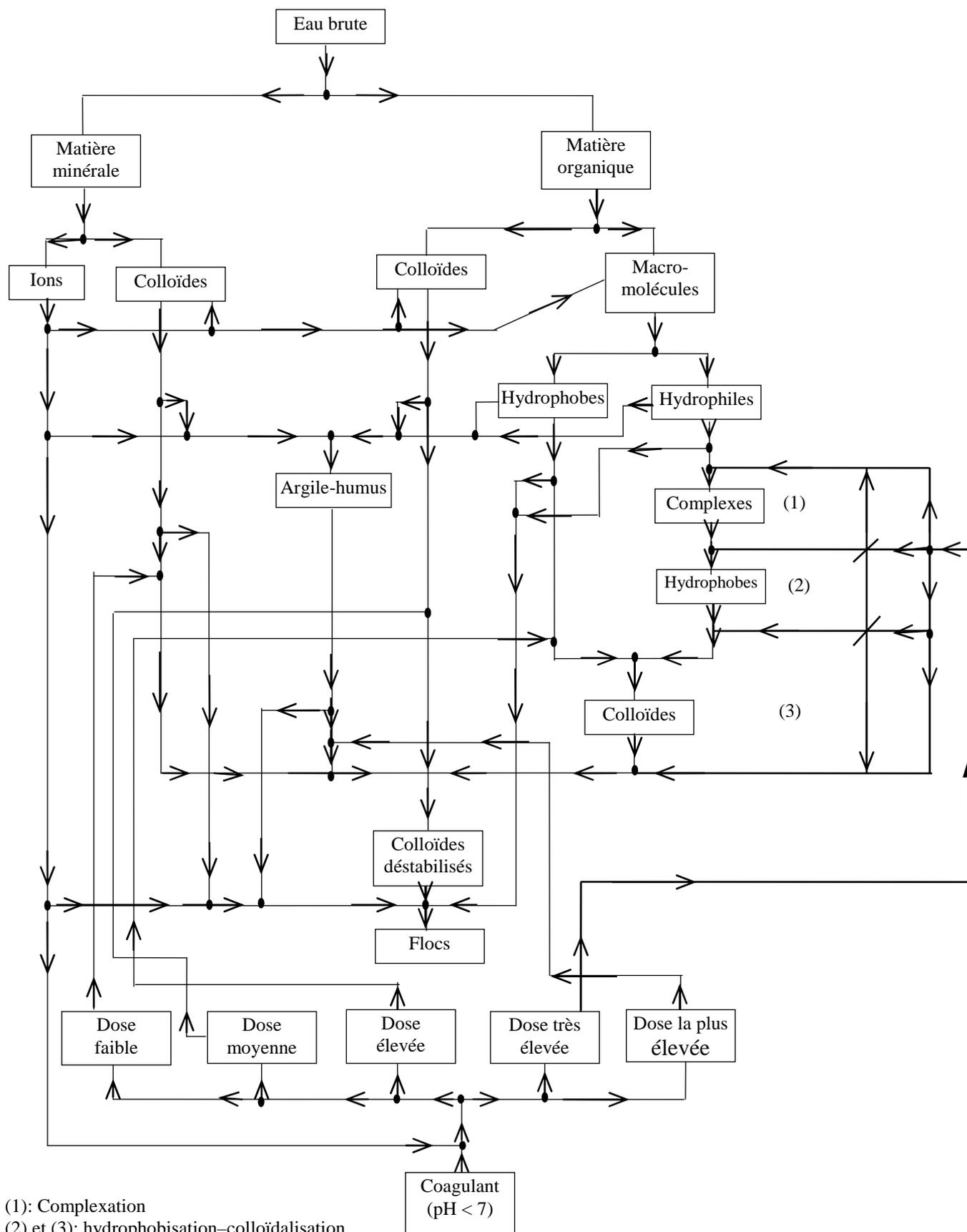


Figure 2.13 Circuit ionique de la coagulation de l'argile, de l'humus, et de l'argile-humus [129].

Cette géométrie enroulée pousse une fraction de l'eau d'hydratation entourant le colloïde à l'expulsion de la structure. Le processus peut être rendu perceptible en tant qu'expression de l'eau d'hydratation loin des macromolécules qui deviennent ainsi moins solvatées; donc, les polyélectrolytes changent de type de particule: hydrophile (beaucoup d'eau) vers hydrophobe (moins d'eau). Une autre manière de considération de ceci est, en présence de cations, la charge des polyélectrolytes est réduite; cette réduction de charge diminue la quantité de l'eau d'hydratation qui peut être tenue par les colloïdes puisque l'eau est une molécule polaire. Par conséquent, les macromolécules acquièrent les propriétés d'un sol hydrophobe pour obéir à la théorie de la double couche [98].

Cette théorie (effet Fuoss) présentée par Ong et Bisque en 1968 [98] semble être confirmée.

En effet, la littérature récente affirme que la nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère polyélectrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des SH et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution concentrée, les SH adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupes acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue.

Le pH des solutions influe également sur le pouvoir complexant des AH. À pH acide, les SH présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu [54]. Pour Anđelković et al. (2004) [134], les SH se comportent comme des chaînes flexibles et linéaires ou comme des serpentins désordonnés qui peuvent former des sphères assez compactes. Il a été prouvé que des solutions d'AH du sol répondent à l'addition de cations par formation d'agrégats intramoléculaires et intermoléculaires, structures compactes avec intérieurs relativement hydrophobes et surfaces hydrophiles.

Par addition de cations, les macromolécules d'AH tendent à se contracter; la répulsion mutuelle entre groupes carboxyles négativement chargés est réduite au minimum et ils se replient formant des agrégats intramoléculaires et intermoléculaires. Ceci est pensé être dû à deux mécanismes: neutralisation de charge et pontage de groupes fonctionnels. Le pontage de groupes fonctionnels améliore cet effet, en particulier avec des cations multivalents, par traction ensemble de divers groupes sur la chaîne d'AH [134].

Duan et al. (2002) [59] confirment que la coagulation de MON par sel métallique hydrolysant est généralement décrite en tant que mécanismes co-précipitation neutralisation

de charge et/ou adsorption, suivant la dose de coagulant et la concentration de COD. Cependant, d'autres phénomènes peuvent impliquer des interactions chimiques entre les ions métalliques et les groupes fonctionnels de SH telles que la formation de complexes. Une récente étude spectroscopique [59] proposait qu'aux faibles valeurs de pH (< 4,5), les SH forment des complexes HS-Al solubles avec Al^{3+} , alors qu'à des valeurs plus élevées de pH (pH > 5), l'adsorption de SH sur la surface de cristaux d' $Al(OH)_3$ devient dominante, conduisant à une réduction maximale des SH. Avec l'adsorption, le groupe carboxylique sur une molécule humique est en premier coordonné au noyau Al sur la surface d' $Al(OH)_3$ par un échange de soit un ligand soit un anion; ainsi plus d'adsorption progressive du reste de la molécule sur la surface d' $Al(OH)_3$ est apporté par forces physiques et chimiques telles que forces de Van der Waals et liaison hydrogène [59].

Enfin, selon Koopal et al. (2004) [51], l'efficacité de la coagulation dépend du pH, la température, la nature du coagulant, et surtout du degré d'hydrophobicité de l'AH.

2.6.2 Adsorption des SH

Les interactions entre MON ou dissoute, telle que SH, et constituants inorganiques du sol (*e.g.* minéraux argileux, oxydes métalliques) jouent un rôle déterminant dans les processus environnementaux. L'adsorption d'AH et AF macromoléculaires conduit à un enrobage organique polyanionique sur particules minérales modifiant essentiellement les propriétés de surface de minéraux types [94].

En effet, les couches adsorbées de SH, ensemble avec d'autres matières organiques, telles que polysaccharides et polypeptides, donnent aux particules une charge de surface négative et apportent une stabilité colloïdale améliorée. Les particules enrobées de matière humique peuvent alors interagir avec polluants organiques, conduisant à leur adsorption sur surfaces de particules. Les SH adsorbées contribuent à la teneur en carbone organique des particules argileuses, donnant une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée pour autres composés organiques que celle de minéraux argileux purs. Pour ces raisons, les particules sont beaucoup plus difficiles à éliminer par procédés de traitement d'eau conventionnels, quand l'eau contient une matière organique dissoute [105].

Parmi les oxydes métalliques minéraux, les particules fines d'oxyde de fer (le fer est le troisième élément le plus abondant dans la lithosphère) ainsi les oxydes de fer sont très répandus dans les systèmes environnementaux [135] à large aire de surface ont particulièrement les sites de surface les plus réactifs étant capables de lier des composés organiques naturels. Une large gamme d'oxydes de fer (hématite, goethite, etc., parmi eux la

magnétite ferromagnétique, maghmite) se trouvent dans la nature, qui affectent souvent les concentrations libres de différents ions inorganiques (*e.g.* phosphate, chromate, cations de métaux lourds) et organiques (*e.g.* humate, fulvate) en les accumulant à l'interface solide/liquide [94, 135].

Dans les systèmes aqueux, les particules d'oxyde de fer sont hydratées, et les groupes Fe-OH couvrent complètement leur surface. Les oxydes de fer hydratés ont un caractère amphotère. Les sites Fe-OH sur la surface peuvent réagir avec ions H^+ ou OH^- à partir d'acides ou bases dissous, et charges positive (Fe-OH_2^+) ou négative (Fe-O^-) se développent sur la surface dans des réactions protolytiques suivant le pH de solution électrolyte [135]:



ou



Dans l'absence d'ions adsorbants spécifiques, les oxydes métalliques amphotères ont un pH caractéristique, le pH du point de charge zéro (pH_{PCZ} , voir 1.3.1), où la charge de surface nette est zéro, c'est-à-dire, les sites positifs et négatifs sont dans une quantité égale. Quand le pH est inférieur à pH_{PCZ} , la surface d'oxyde pur est chargée positivement, alors qu'elle a des charges négatives quand le pH est supérieur [135].

Différents oxydes métalliques peuvent adsorber SH, le plus souvent en fonction du pH et la force ionique du milieu aqueux. En général, l'adsorption est expliquée en tant qu'interactions spécifiques et électrostatiques entre surface d'oxyde et molécules organiques. En se basant sur des données spectroscopiques, Parfitt et al. (1977) [94], ont rapporté que des interactions spécifiques avaient lieu via réaction d'échange de ligands entre les hydroxyles de surface d'oxydes métalliques et les groupes fonctionnels (exemple, hydroxyle et carboxylate) d'AH [94].

Selon Kasprzyk-Hordern (2004) [136], les composés organiques diffèrent en poids moléculaire et nature de groupes fonctionnels; ainsi leurs mécanismes de sorption sont divers. Les composés organiques avec propriétés acides, basiques ou amphotères sont présents en solutions comme anions ou cations sur une certaine gamme de pH. Leur sorption sera, par conséquent, affectée par chargement de surface. Les composés organiques, qui forment de très stables complexes avec cations métalliques, peuvent conduire à la dissolution chimique d'adsorbants [136].

Les molécules organiques de poids moléculaire plus petit que 200 g mol^{-1} ne s'adsorbent pas sur surfaces d'oxydes à moins qu'elles aient des groupes fonctionnels tels que carboxylique, phénolique-OH, ou groupes aminés qui, se substituant avec le groupe hydroxyle de surface, peuvent former des complexes avec les ions métalliques structuraux de la surface d'oxyde [136].

Les produits chimiques non ioniques, hydrophobes tels qu'alkylbenzènes, chlorobenzènes et hydrocarbures aromatiques polycycliques réagissent les uns sur les autres faiblement et non spécifiquement avec les surfaces minérales. La sorption de ces composés sur alumine en solution aqueuse est difficile parce que les molécules d'eau entrent en compétition avec les hydrocarbures non ioniques vis-à-vis de sorption sur surfaces minérales et la surface du minéral est enrobée avec au moins une couche d'eau fortement adsorbée qui empêche le composé non ionique d'entrer en interaction directe avec la surface minérale. Le pH de la solution n'a pas d'effet sur l'adsorption d'hydrocarbures polyaromatiques sur alumine. Ceci est prévu puisque les hydrocarbures non ioniques, strictement non polaires, ne sont pas capables d'avoir des interactions charge-charge ou charge-dipole. Il doit être souligné, cependant, qu'une interaction charge-dipole induit peut avoir lieu entre une surface d'alumine chargée positivement et le système π riche en électrons des hydrocarbures polyaromatiques [136].

Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été développés afin d'expliquer l'adsorption de molécules organiques sur solides hydratés basés sur réaction d'échange de ligand, la formation de liaisons hydrophobes entre la surface et molécules organiques et enchaînement par liaison hydrogène comme mécanisme d'adsorption [136].

Les propriétés d'acides carboxyliques, principalement leur affinité d'adsorption vis-à-vis de surfaces d'oxydes métalliques, sont d'une grande importance en technologie de traitement d'eau, puisque ces composés sont fréquemment présents dans l'eau traitée. Ils sont les principaux sous-produits d'oxydation, qui sont résistants à l'ozone. Ils sont également biodégradables. En outre, les groupes $-\text{COOH}$ comprennent une part significative de MON, un composant normal d'eau naturelle [136].

2.7 Conclusion

La présence des SH dans les eaux à potabiliser provoque énormément de problèmes. L'élimination de ces polyélectrolytes anioniques par coagulation passe avant tout par le mécanisme de neutralisation de charge (suivie d'adsorption). La neutralisation de charge s'accroît sur l'ajout d'espèces bi ou tri cationiques métalliques à l'eau brute. Cette

neutralisation de charge devrait bien se montrer plus performante si elle est appuyée par l'application d'un champ électrique. D'où, le procédé d'EC qui sera développé dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3 ÉLECTROCOAGULATION

3.1 Introduction

L'un des défis majeurs en face de l'humanité aujourd'hui est d'approvisionner en eau potable une vaste majorité de la population au tour du monde. Le besoin d'eau propre est particulièrement critique dans les Pays du Tiers-Monde. Les rivières, les canaux, les estuaires et autres masses d'eau sont constamment pollués à cause d'aveugles décharges d'effluents industriels de même que d'autres activités anthropiques et processus naturels. Dans ces derniers, des processus géochimiques inconnus ont contaminé les eaux souterraines avec de l'arsenic dans plusieurs pays. Dans les pays grandement développés, tels que les Etats-Unis, sont également en train de connaître un besoin critique d'épuration d'eau usée à cause d'une population toujours croissante, urbanisation, et changements climatiques. La réutilisation d'eau usée est devenue une nécessité absolue. Ainsi, il y'a un urgent besoin de développer des techniques d'épuration d'eau usées innovantes, plus efficaces, et peu coûteuses. Une large gamme de techniques d'épuration d'eau usée est connue qui comprend les procédés biologiques pour nitrification, dénitrification, et élimination de phosphore; de même une gamme de procédés physico-chimiques qui requièrent des additions chimiques. Les procédés d'épuration physico-chimique communément utilisés sont filtration, épuration à l'air (*air stripping*), échange ionique, précipitation chimique, oxydation chimique, adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse, électrodialyse, volatilisation, et épuration à gaz (*gas stripping*) [43].

Une foule de techniques très prometteuses basées sur technologie électrochimique sont en train de se développer; parmi elles, quelques unes sont améliorées et ne requièrent pas d'additions chimiques: électrocoagulation (EC), électroflottation, électrodécantation, et autres [43]. Les avantages d'usage de techniques électrochimiques comprennent: compatibilité environnementale, polyvalence, rendement énergétique, sécurité, sélectivité, souplesse à automatisation, et économique. En plus de ces avantages, on peut ajouter: les systèmes électrochimiques permettent des réactions rapides et contrôlées, les plus petits systèmes deviennent viables et, au lieu d'utiliser des produits chimiques et microorganismes, les systèmes emploient seulement des électrons pour faciliter traitement d'eau [137].

Même si l'une des techniques électrochimiques, l'EC, a atteint une profitable commercialisation, elle a reçu très peu d'attention scientifique. Ce processus a le potentiel d'éliminer considérablement les inconvénients des techniques d'épuration classiques (Figure 3.1). En outre, les mécanismes d'EC sont encore en voie d'être clairement compris et il y'a eu peu de considération des facteurs qui influencent l'élimination efficace d'espèces ioniques, particulièrement ions métalliques, à partir d'eau usée par cette technique. Dans ce chapitre, ces questions sont discutées [43].

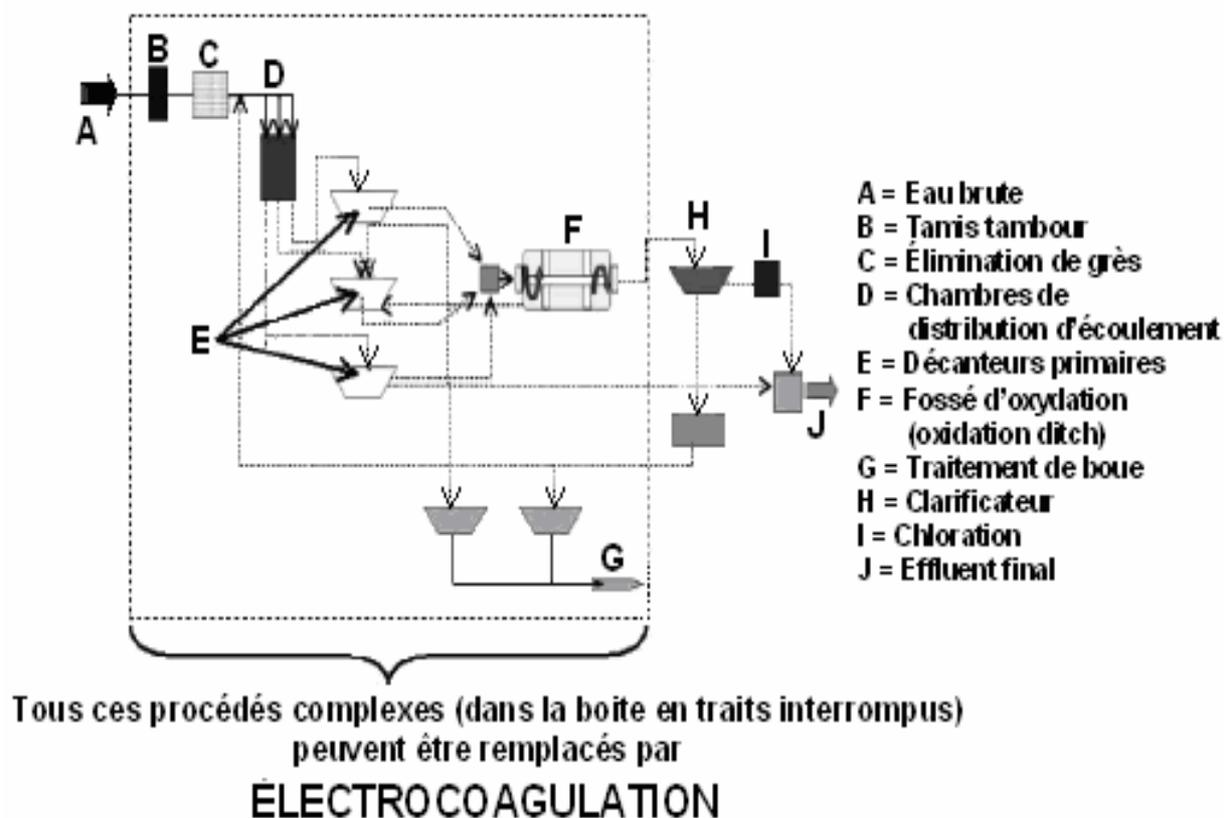


Figure 3.1 Diagramme schématique d'écoulement d'une usine d'épuration d'eau usée typique et procédés complexes qui peuvent être remplacés par EC (section avec boîte en traits interrompus) [137].

Un intérêt renouvelé en EC a été, ainsi donc, stimulé par la recherche pour des procédés de traitement d'eau fiables et rentables. Cette technologie fournit le coagulant *in situ* au fur et à mesure que l'anode sacrificielle se corrode, grâce à un potentiel appliqué, alors que l'évolution simultanée d'hydrogène à la cathode tient compte d'élimination de polluant par flottation. Par comparaison, le dosage chimique conventionnel ajoute un sel du coagulant, avec décantation fournissant le moyen d'élimination du polluant primaire. Ce chapitre fournit,

entre autres, une comparaison quantitative de ces deux approches basée sur l'élimination de la turbidité associée à un polluant argileux [138].

3.2 Perspective historique

L'EC est en train de connaître couramment une renaissance. À la fin du 19^{ième} siècle, elle a été vue comme une technologie prometteuse ; en fait, une usine de traitement d'eau a été commandée avec succès à Londres à ce temps. Dans les décennies suivantes, des usines ont été également commandées aux États-Unis pour traiter une eau usée municipale. Dans les années 1930, cependant, toutes ces usines ont été abandonnées à cause de coûts opératoires plus élevés perçus et la disponibilité prête d'alternatifs de fabrication en série pour dosage de coagulant chimique [138].

Durant les années récentes, cependant, des procédés d'EC à petite échelle ont trouvé une niche dans l'industrie de traitement d'eau, se révélant comme technologies fiables et efficaces, quoique nécessitant une compréhension technique plus grande pour que leur potentiel soit complètement exploité. Seulement récemment que la recherche a eu pour but de comprendre quantitativement les mécanismes d'élimination de polluant relativement complexes d'EC [138].

Le traitement d'eau usée par EC a été pratiqué pour la plupart à partir du 20^{ième} siècle avec succès et popularité limités. Dans la dernière décennie, cette technologie a été de plus en plus utilisée en Amérique du Sud et Europe pour épuration d'eau usée industrielle contenant métaux. Il a été également noté qu'en Amérique du Nord, l'EC a été principalement utilisée pour épuration d'eau usée d'industries de pulpe et papier, et industries minière et de traitement de métaux. En plus, l'EC a été appliquée pour épurer eaux contenant déchets de denrées alimentaires, déchets de pétrole, colorants, particules en suspension, déchet de polissage chimique et mécanique, matière organique à partir de lessiviats de terre de remplissage, défluoration d'eau, effluents de détergent synthétique, déchets de mine et solution contenant métaux lourds [43].

3.3 Coagulation chimique et EC

3.3.1 Rappels sur coagulation chimique

La stabilité d'un polluant est déterminée par ses propriétés physicochimiques. Plusieurs polluants sont composés de particules chargées de la même façon, de telle sorte qu'elles se repoussent mutuellement créant un système colloïdal stable. Afin de maintenir l'électroneutralité, des ions de charges de signes opposés, typiquement ions hydroxydes (OH^-)

ou hydrogènes (H^+), sont attirés vers les particules polluantes (chargées). L'attraction d'ions opposés vers un polluant chargé négativement forme une couche double électrique divisée en couche fixe et couche diffuse [138].

Le rôle du coagulant ici est de déstabiliser la suspension colloïdale par réduction des forces attractives, par là diminution de la barrière d'énergie et permission aux particules de s'agréger. Un nombre de mécanismes de coagulation y compris neutralisation de charge, compression de double couche, pontage et balayage, ont été postulés dépendants des propriétés physiques et chimiques de la suspension, polluant, et coagulant [138].

Les coagulants en sels métalliques sont communément utilisés en traitement d'eau et dans cette étude [138] le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) est utilisé comme le coagulant chimique. L'aluminium est aussi fréquemment utilisé comme l'anode sacrificielle dans un réacteur d'EC. Dans les deux cas, dosage chimique et EC, le cation métallique s'hydrolyse après addition à la suspension. Des complexes mononucléaires sont au début formés comme décrits par les Équations (3.1-4) [138]:



L'importance de l'hydrolyse dépend de la concentration totale en métal et du pH, de même que la quantité d'autres espèces présentes en suspension. La Figure 3.2 est le digramme de solubilité pour hydroxyde d'aluminium, $Al(OH)_{3(s)}$, supposant seulement espèces mononucléaires. La limite de solubilité dénote l'équilibre thermodynamique qui existe entre l'espèce d'aluminium dominante à un pH donné et hydroxyde d'aluminium solide. La solubilité minimale, $0,03 \text{ mg Al L}^{-1}$, se produit à pH 6,3, avec solubilité croissante au fur et à mesure que la suspension devient acide ou alcaline. Cependant, au fur et à mesure que la concentration d'aluminium augmente et/ou la suspension 'vieillit', des complexes d'aluminium polynucléaires sont formés et hydroxyde d'aluminium se précipite, comme montrés ci-dessous [138]:



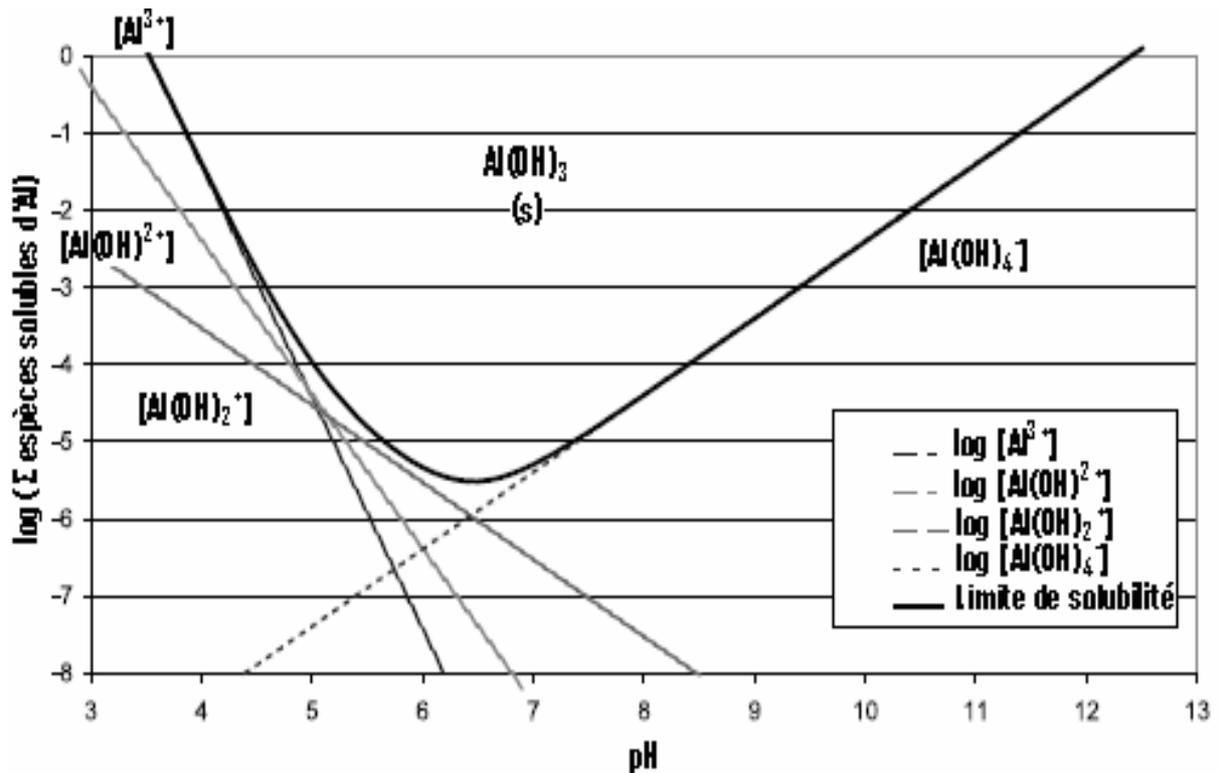


Figure 3.2 Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium considérant seulement les espèces mononucléaires [138].

3.3.2 Électrocoagulation

L'EC est un processus complexe, avec une multitude de mécanismes opérant de façon synergiste pour enlever polluants d'eau. Il existe dans la littérature une large variété d'opinions concernant les mécanismes clés et les meilleures configurations de réacteur. Des variations de design comprennent un réacteur à lit fluidisé employant des grains d'aluminium, électrodes d'aluminium bipolaires, électrodes en maille, de même qu'électrodes en plaque simples. Il n'y a certainement pas de 'réacteur d'EC' dominant en utilisation. Les conditions opératoires et le rendement reflètent la large variation en design, avec réacteurs étant invariablement 'réglés' pour mieux adapter une application spécifique [138].

La Figure 3.3 montre la nature complexe et interdépendante du processus d'EC. Une anode métallique sacrificielle (d'habitude en aluminium, mais parfois en fer) est utilisée pour doser un agent coagulant dans l'eau polluée. Simultanément, des gaz électrolytiques (principalement de l'hydrogène à la cathode) sont générés [138]. Il est possible d'identifier trois catégories séparées de processus mécanistes — électrochimie, coagulation, et hydrodynamique — qui forment la base d'EC [138].

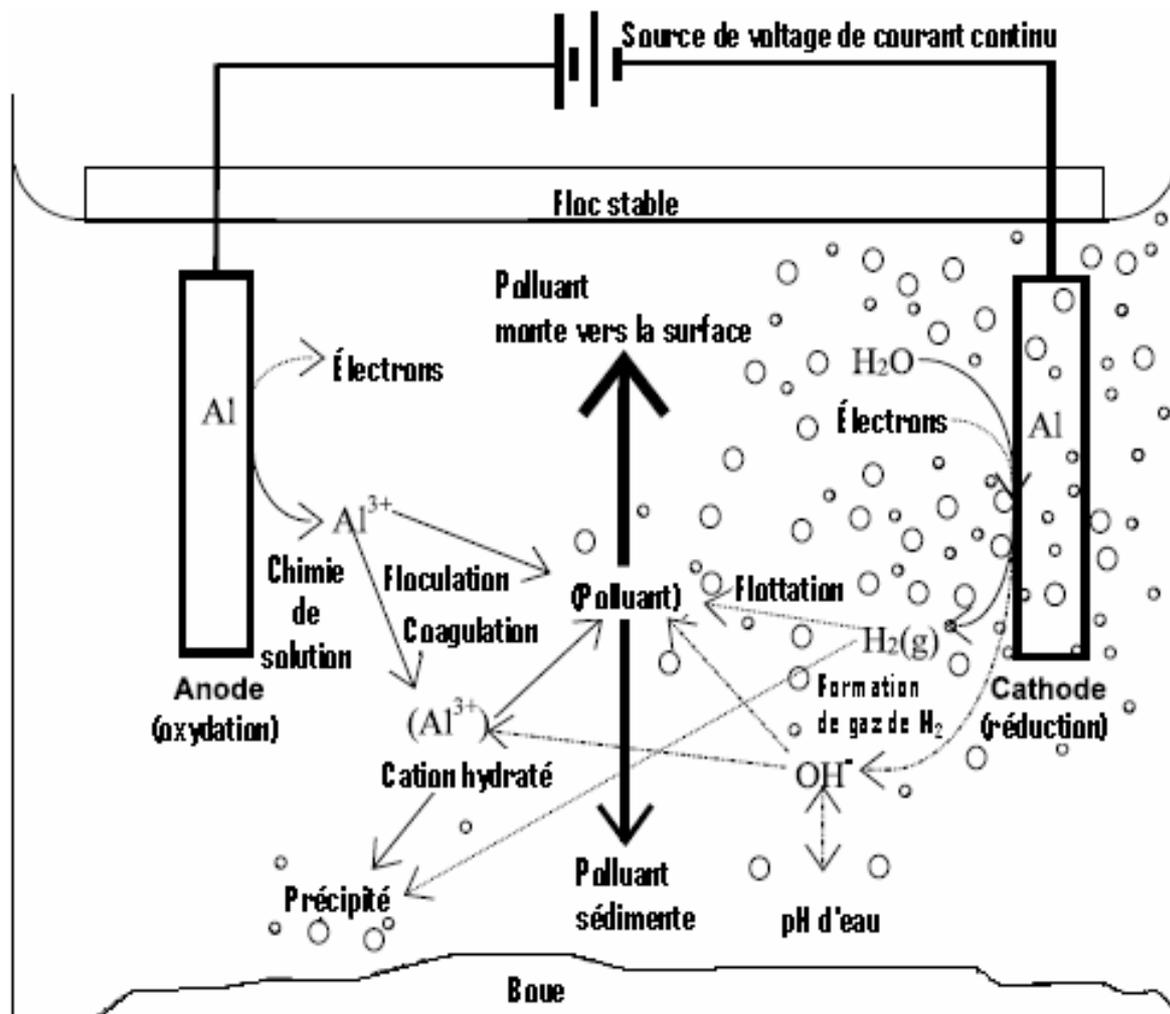


Figure 3.3 Interactions se produisant à l'intérieur d'un réacteur d'EC [138].

Les avantages et désavantages de la technologie d'EC sont discutés ci-dessous [43].

3.4 Avantages et inconvénients d'EC

3.4.1 Avantages d'EC

1. L'EC requiert un équipement simple et elle est facile à réaliser avec latitude opérationnelle suffisante pour manier la plupart de problèmes rencontrés en fonctionnement.
2. L'eau usée épurée par EC donne une eau agréable (au goût), limpide, incolore, et inodore.
3. La boue formée par EC tend à être facilement sédimentable et facile à déshydrater, parce qu'elle est composée principalement d'oxydes/hydroxydes métalliques. Surtout, c'est une technique à petite production de boue.
4. Les floes formés par EC sont similaires aux floes chimiques, si ce n'est que les floes d'EC tendent à être beaucoup plus larges, contiennent moins d'eau liée, sont résistants à l'acide et plus stables, peuvent être plus rapidement séparés par filtration.

5. L'EC produit un effluent avec une moindre teneur en solides dissous totaux comparée à la coagulation chimique.
6. Le processus d'EC a l'avantage d'enlever les plus fines particules colloïdales, parce que le champ électrique appliqué les met en plus rapide mouvement, en conséquence facilitant la coagulation.
7. Le processus d'EC évite les usages de produits chimiques, et donc il n'y a pas de problème de neutralisation d'excès de produits chimiques et pas de possibilité de pollution secondaire causée par les substances chimiques ajoutées à concentration élevée comme dans le cas où la coagulation chimique d'eau usée est utilisée.
8. Les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il peut être facilement concentré, collecté et éliminé.
9. Les processus électrolytiques dans la cellule d'EC sont électriquement contrôlés.
10. La technique d'EC peut être commodément utilisée en zones rurales où l'électricité n'est pas disponible, puisqu'un panneau solaire attaché à l'unité peut être suffisant pour exécuter le procédé [43].

3.4.2 Inconvénients d'EC

1. Les « électrodes sacrificatoires » sont dissoutes au cours du traitement d'eau usée comme une conséquence d'oxydation et nécessitent d'être régulièrement remplacées.
2. L'usage d'électricité peut être coûteux en plusieurs endroits.
3. Un imperméable film d'oxyde peut être formé sur la cathode causant perte d'efficacité de l'unité d'EC.
4. La conductivité élevée de la suspension d'eau usée est requise (eau bien minéralisée) [43].

3.5 Description de la technologie

Dans sa plus simple forme, un réacteur électrocoagulateur peut être composé d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Quand il est connecté à une source d'énergie externe, le matériau anodique se corrodera électrochimiquement à cause d'une oxydation, alors que la cathode sera soumise à une passivation. Mais, cet arrangement n'est pas convenable pour l'épuration d'eau usée, parce que pour un réalisable débit de dissolution métallique, l'usage d'électrodes avec large aire surfacique est requis. Ceci a été atteint par usage de cellules avec électrodes monopolaires en connections soient en parallèle ou soient en série. Une simple disposition d'une cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes en disposition parallèle est montrée en Figure 3.4 (a). Elle se compose

essentiellement de paires de plaques métalliques conductrices placées entre deux électrodes parallèles et d'une source d'énergie en courant continu (Figure 3.4 (a)) [43].

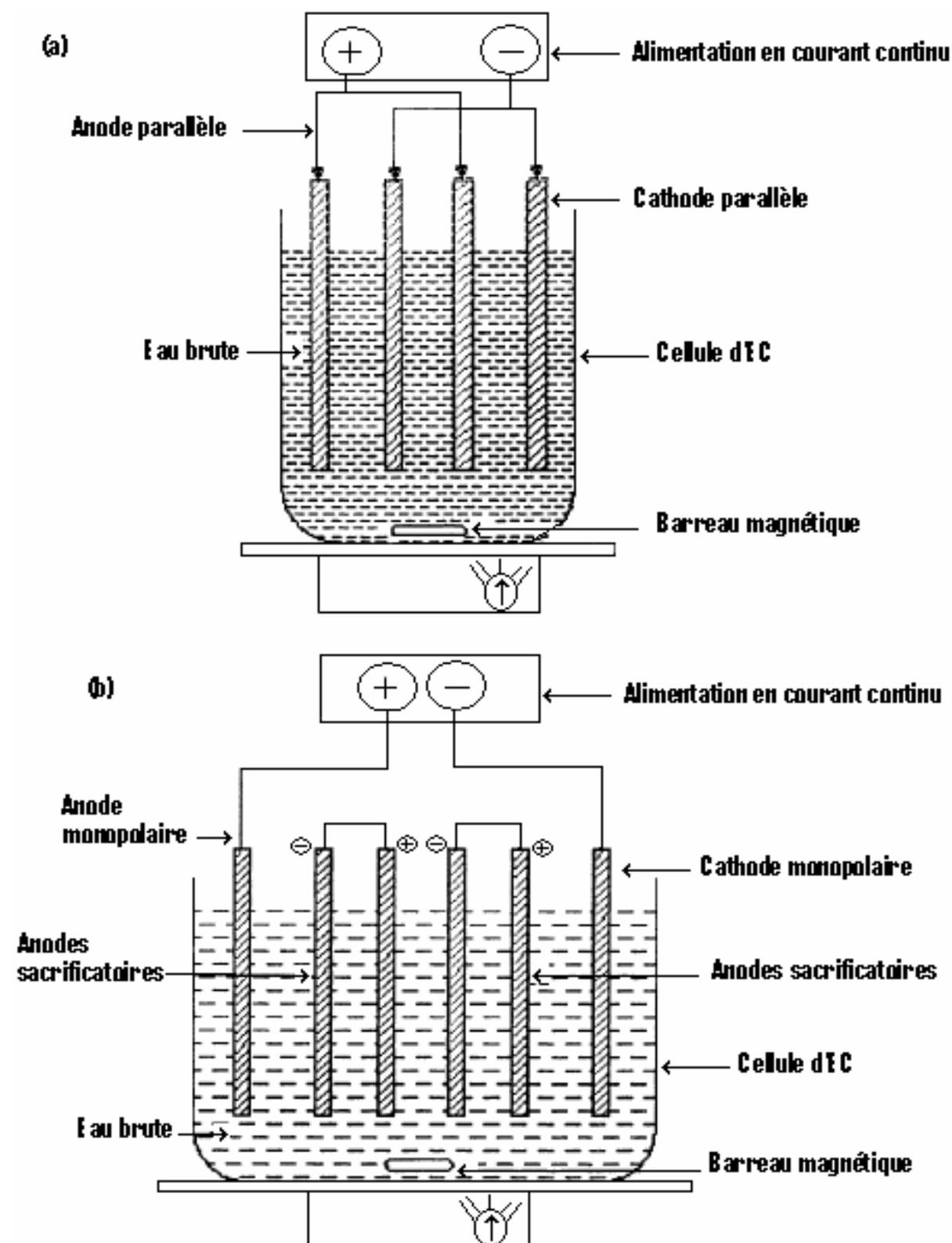


Figure 3.4 Réacteur d'EC permettant le travail sur une paille avec électrodes monopolaires en connexion parallèle (a) et en série (b) [43].

Le dispositif expérimental nécessite également une boîte de résistance pour régler la densité de courant et un ampèremètre pour lire les valeurs du courant. Les plaques métalliques conductrices sont communément connues comme « électrodes sacrificatoires ». L'« anode sacrificatoire » diminue le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode. Les électrodes sacrificatoires peuvent être composées de mêmes ou différents matériaux comme l'anode. Un dispositif d'une cellule d'EC avec électrodes monopolaires en série est montré en Figure 3.4 (b). Comme elle peut être vue à partir de la Figure 3.4 (b), chaque paire d'électrodes sacrificatoires est intérieurement connectée l'une avec l'autre et n'a pas d'interconnexions avec les électrodes extérieures.

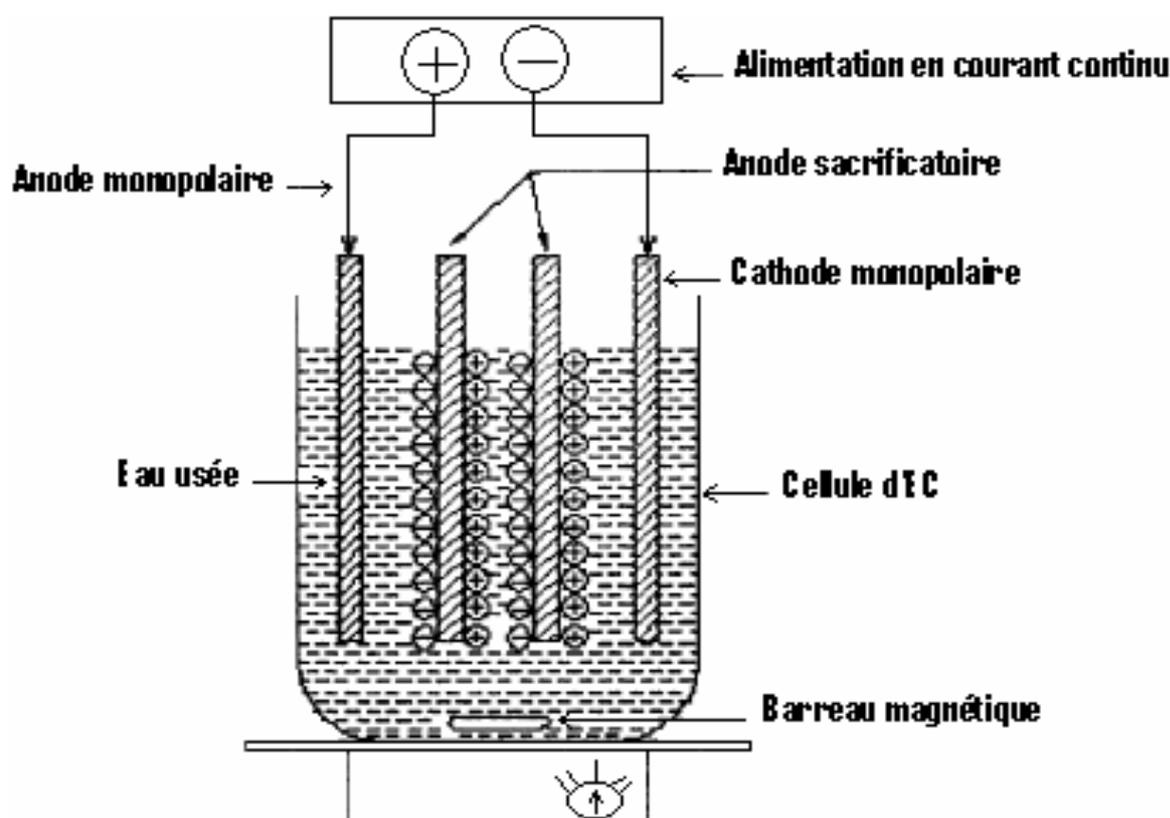


Figure 3.5 Réacteur d'EC permettant le travail sur une paillasse avec électrodes bipolaires en connexion parallèle [43].

Ce dispositif d'électrodes monopolaires avec cellules en série est électriquement similaire à une cellule seule avec plusieurs électrodes et interconnexions. Dans un dispositif de cellules en série, une plus élevée différence de potentiel est requise pour un courant donné pour circuler parce que les cellules connectées en série ont une résistance plus élevée. Le même courant devrait, cependant, circuler à travers toutes les électrodes. D'autre part, dans un

dispositif en parallèle le courant électrique est réparti entre toutes les électrodes en relation avec la résistance des cellules individuelles [43].

Quelques auteurs [43] ont, cependant, utilisé électrodes bipolaires avec cellules en parallèle. Dans ce cas, les électrodes sacrificatoires sont placées entre les deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique comme montrées en Figure 3.5 [43].

Seulement les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source d'énergie électrique avec pas d'interconnexions entre les électrodes sacrificatoires. Ce dispositif de cellules fournit une simple organisation qui facilite une maintenance aisée durant l'usage. Quand un courant électrique passe à travers les deux électrodes, les côtés neutres des plaques conductrices seront transformés en côtés chargés, qui ont une charge opposée comparée avec les côtés parallèles à leur côté. Les électrodes sacrificatoires dans ce cas sont également connues comme électrodes bipolaires. Ainsi, durant l'électrolyse, le côté positif subit des réactions anodiques, alors que sur le côté négatif, la réaction cathodique est rencontrée. Des plaques métalliques consommables, telles que fer ou aluminium, sont d'habitude utilisées comme électrodes sacrificatoires pour produire continuellement les ions dans le système. Les ions produits neutralisent les charges des particules et par là ils initient la coagulation. Les ions réalisés peuvent éliminer les impuretés indésirables, soit par réaction chimique et précipitation ou soit en poussant les matières colloïdales à s'unir et ensuite s'éliminer par flottation électrolytique (en s'adsorbant sur les bulles de gaz). En plus, au fur et à mesure que l'eau contenant des particules colloïdales, des huiles, ou autres impuretés se déplaçant à travers le champ électrique appliqué, il y aurait ionisation, électrolyse, hydrolyse, et formation de radicaux libres qui peuvent altérer les propriétés physiques et chimiques d'eau et des impuretés. Comme une conséquence, l'état réactif et excité pousse les impuretés à être libérées de l'eau et détruites ou rendues moins solubles. Les électrodes inertes, telles qu'en titane, et le passage de courant alternatif ont été observés éliminer des ions métalliques à partir de la solution et initier la coagulation de solides en suspension. Pour assurer une élimination plus efficace des ions indésirables, l'eau usée peut être passée à travers une série de cellules contenant des électrodes composées de divers métaux. Dans de tels cas, l'eau usée polluée passe à travers les espaces annulaires entre les électrodes et elle est ainsi exposée aux champs électriques séquentiels positifs et négatifs. Pour optimiser les efficacités d'élimination, les caractéristiques d'eau telles que le pH, le potentiel d'oxydation-réduction et la conductivité peuvent être ajustées pour des impuretés spécifiques. Dans le procédé d'EC, un champ électrique est appliqué au milieu pour un temps court et la dispersion traitée est transférée vers un système de clarification intégré où le mélange eau-impuretés se sépare en

une couche flottante, un sédiment riche en minéraux, et eau limpide. La masse formée d'agrégats se stabilise grâce à la force gravitationnelle. L'eau limpide peut être extraite par méthodes conventionnelles [43].

3.6 Théorie d'EC

La théorie d'EC a été discutée par un certain nombre d'auteurs [43]. Il est généralement accepté que le processus d'EC entraîne trois successifs stades: (a) formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'« électrode sacrificatoire »; (b) déstabilisation des impuretés et suspension particulaire, et cassage d'émulsions; (c) agrégation des phases déstabilisées pour former des floes. Le mécanisme prépondérant a été décrit en larges étapes et peut être résumé comme suit [43]:

1. Compression de la couche double diffuse autour des espèces chargées, qui est atteinte par les interactions d'ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificatoire, grâce au passage du courant électrique à travers la solution.
2. Neutralisation de charge des espèces ioniques présentes dans l'eau usée; cette neutralisation est causée par les ions opposés qui sont produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificatoire. Ces ions opposés réduisent suffisamment la répulsion interparticulaire électrostatique de telle sorte que l'attraction de Van der Waals prédomine, causant ainsi coagulation. Une charge zéro nette résulte dans le processus.
3. Formation de floe, et le floe formé comme une conséquence de coagulation crée une couverture de boue qui prend au piège et lie particules colloïdales qui n'ont pas été complexées [43].

3.7 Types de réactions entraînées dans le processus d'EC

Le mécanisme d'EC est fortement dépendant de la chimie du milieu aqueux, en particulier la conductivité. En plus, d'autres paramètres tels que le pH, la taille des particules, et les concentrations de constituants chimiques influenceront le processus d'EC. Les mécanismes d'élimination d'ions par EC seront expliqués avec deux exemples spécifiques entraînant aluminium et fer, puisque ces deux métaux sont largement utilisés pour clarifier une eau usée [43].

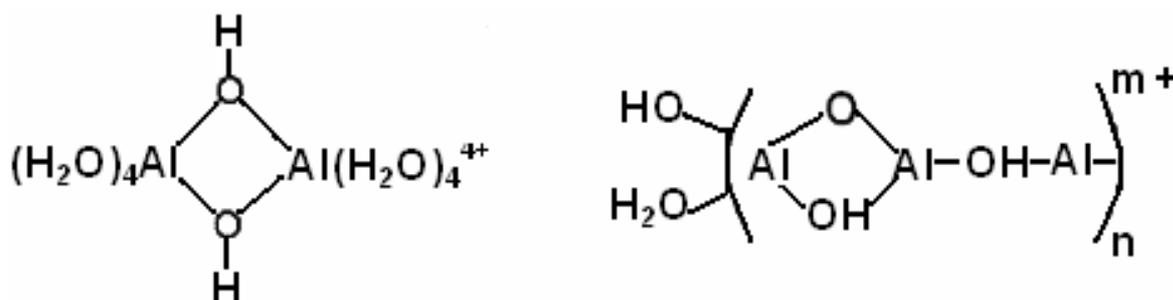
3.7.1 Aluminium

L'EC d'eau usée utilisant électrode d'aluminium a été rapportée par un grand nombre d'auteurs. La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit les espèces

monomériques cationiques telles qu' Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ à faible pH. Ces espèces, à valeurs de pH convenables, sont transformées au début en $\text{Al}(\text{OH})_3$ et finalement polymérisées en $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ selon les réactions suivantes [43]:



Cependant, suivant le pH du milieu aqueux d'autres espèces ioniques, telles que $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ peuvent également être présentes dans le système. L'examen du diagramme d'équilibre pE-pH révèle que, sous des conditions appropriées, diverses formes d'espèces Al^{3+} hydroxo multimériques chargées peuvent être formées. Par exemple, les structures de complexes hydroxo Al^{3+} dimériques et polymériques sont montrées ci-après:



Ces complexes cationiques hydroxo chargés et gélatineux peuvent efficacement éliminer des polluants par adsorption pour produire une neutralisation de charge, et par emprisonnement dans un précipité [43].

La défluoration d'eau par électrolyse a été rapportée en utilisant des électrodes d'aluminium. Selon le mécanisme proposé, les ions Al^{3+} sous une grande concentration de F^- peuvent être induits à former AlF_6^{3-} qui est transformé en sel insoluble Na_3AlF_6 par ajout d'ions sodium selon les réactions suivantes [43]:



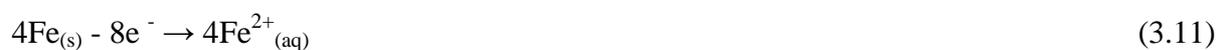
Le sel insoluble Na_3AlF_6 est ensuite séparé par décantation. Cette technologie [43] a été appliquée avec succès à défluoration d'eau de Sahara septentrional de l'Algérie (voir les travaux de Mameri et al. cités par [43]).

3.7.2 Fer

Le fer sous oxydation dans un système électrolytique produit l'hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_n$, où $n = 2$ ou 3 . Deux mécanismes ont été proposés pour la production de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ [43].

■ Mécanisme 1

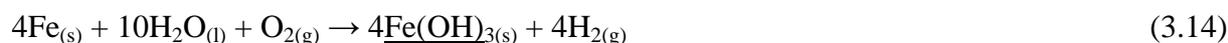
Anode:



Cathode:



Total:



■ Mécanisme 2

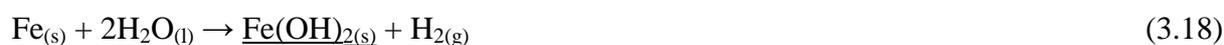
Anode:



Cathode:



Total:

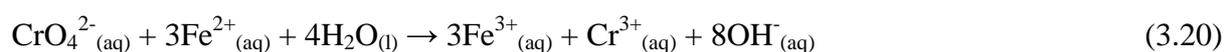


Le $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ formé reste dans le courant aqueux comme une suspension gélatineuse, qui peut enlever les polluants d'eau usée soit par complexation ou soit par attraction électrostatique, suivie par une coagulation. Dans le mode de complexation de surface, le polluant agit comme un ligand (L) pour lier chimiquement le fer hydraté:



La préhydrolyse de cations Fe^{3+} conduit également à la formation d'agrégats réactifs pour le traitement d'eau. Des modèles structuraux pour ces cations de fer oxyhydroxy ont été largement rapportés dans la littérature [43].

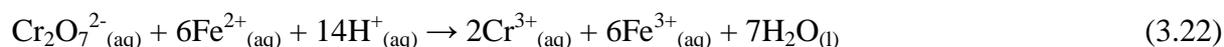
Des ions Cr^{6+} (CrO_4^{2-}), contenus dans une eau usée, peuvent être éliminés par la technique d'EC utilisant le fer comme l'anode sacrificatoire. L'ion ferreux (Fe^{2+}) généré par électroxydation de l'anode en fer peut réduire Cr^{6+} à Cr^{3+} sous conditions alcalines et est lui-même oxydé en ion ferrique (Fe^{3+}) selon:



ou



L'ion $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ est ensuite précipité en tant que $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ par augmentation du pH de la solution. Les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ peuvent également réduire $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ sous conditions acides selon la réaction suivante:



L'hydrogène, produit comme une conséquence de la réaction redox, peut enlever les matières organiques dissoutes ou n'importe quelles matières en suspension par flottation. Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation ; et suivant le pH de la solution, des espèces telles que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peuvent être présentes. Les réactions entraînées sont:



Sous conditions alcalines, les ions $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ peuvent également être présents. Il est, donc, tout à fait clair que l'EC des espèces les unes et les autres anioniques et cationiques soit possible par usage de plaque/baguette en fer comme une électrode sacrificatoire.

L'adsorption et l'absorption de métaux lourds par complexes hydroxo Fe^{3+} et Al^{3+} polymériques ont été largement rapportées [43].

3.8 Processus hybride

Parfois il devient nécessaire d'utiliser deux ou plusieurs méthodes de traitement, c'est-à-dire des processus hybrides, pour assurer une épuration efficace d'eau usée. La technologie d'EC peut être désignée en systèmes de traitement d'eau pour inclure séparation membranaire, osmose inverse, électrofiltration, déshydratation de boue, thermo-oxydation, et autres technologies conventionnelles pour améliorer la récupération de particules fines et ions métalliques à partir d'eau usée. L'élimination des matières colorantes à partir de colorants en utilisant l'EC avec électroflottation a été rapportée. Certains auteurs ont rapporté les usages d'EC avec une flottation à air dissous pour l'épuration d'eau usée urbaine. L'épuration continue d'eau usée de textile par combinaison d'oxydation électrochimique, coagulation, et boue activée a été rapportée. L'EC a été également utilisée conjointement avec une filtration pour éliminer la silice et des solides en suspension qui tendent à obstruer les membranes d'osmose inverse [43].

3.9 Quelques travaux sur l'EC

3.9.1 Travaux de Holt et al.

L'objectif de ces travaux [138] est de comparer quantitativement le dosage chimique et l'EC pour déterminer les mécanismes de la coagulation et processus de séparation dominants. Les deux méthodes ont été évaluées par contrôle de caractéristiques clés de suspension (telles que niveau de coagulant, pH, et potentiel Zêta) dans des séries de jar tests de dosage chimique et essais d'EC réalisés dans un réacteur en discontinu de 7 L [138].

La Figure 3.6 est un tracé semi-logarithmique montrant les profils de turbidité normalisée et pH pour un essai d'EC type, où la concentration d'argile initiale a été $1,0 \text{ g L}^{-1}$, et le courant opératoire a été maintenu constant à 0,5 A. Trois stades peuvent être clairement identifiés à savoir un stade *inerte*, un *réactif*, et un *stable*. Peu ou pas de changement en turbidité est observé dans l'*inerte*, avec la majorité (~ 95%) de réduction de turbidité se produisant durant le stade *réactif*. Au fur et à mesure que le temps passe, la vitesse de réduction de turbidité diminue, avec la turbidité se fixant en définitive à une valeur au-dessus de zéro. Le pH se stabilisa vers 8,5 après 10 min d'application du courant. À noter que quand le pH du système a été mesuré, il n'a pas été contrôlé, ainsi, la stabilisation du pH est une caractéristique du réacteur d'EC [138].

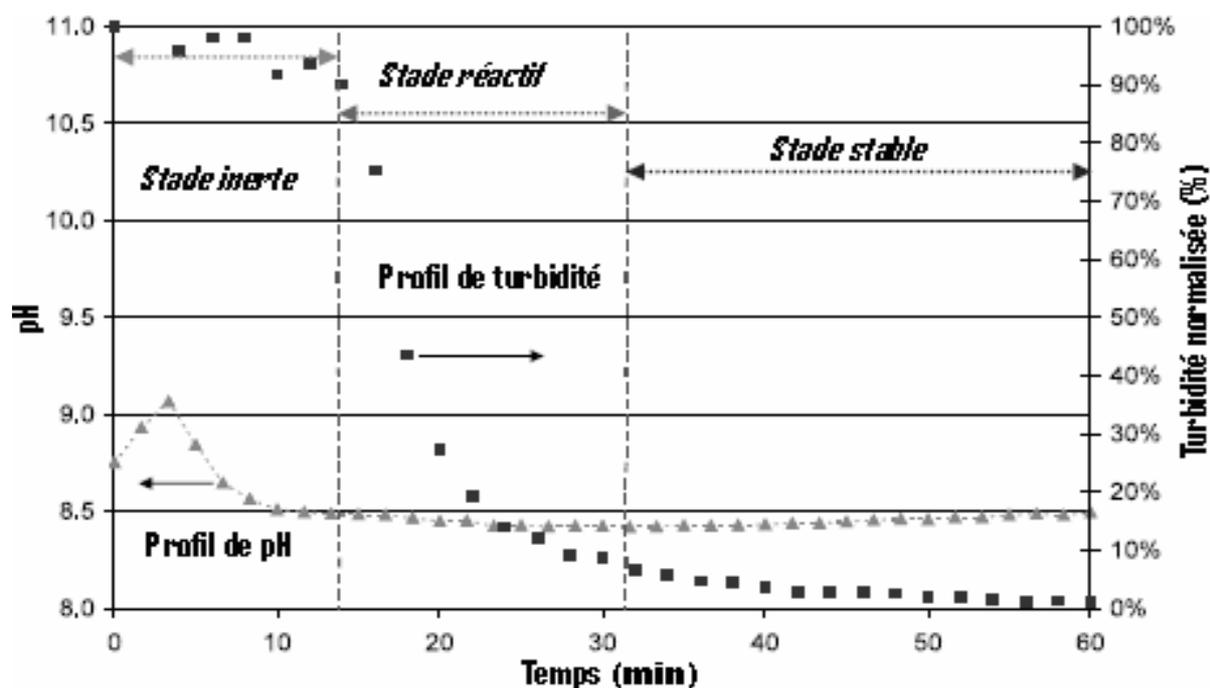


Figure 3.6 Turbidité normalisée et pH pour suspension argileuse à 1 g L^{-1} soumise à EC à un courant constant de $0,5 \text{ A}$ [138].

3.9.2 Travaux de Feuillade et al.

Le réacteur d'EC, utilisé par Feuillade et al. [139], pour des essais d'EC d'eau de surface au Laboratoire, est constitué d'une cellule d'électrolyse en plexiglas d'un volume total de $1,25 \text{ L}$. Le nombre d'électrodes utilisées peut varier de 2 à 10 et l'espace interpolaire de 2 mm à 1 cm. Le réacteur d'EC (Figure 3.7) permet un fonctionnement en mode bipolaire (connexion des électrodes extrêmes au générateur permettant de délivrer une intensité de 10A sous 65V) et la configuration des plaques impose une circulation sinusoïdale du fluide. Les deux facteurs jouant un rôle prépondérant dans un traitement par EC sont l'intensité imposée aux bornes des électrodes et le débit d'alimentation du réacteur. Ces deux paramètres sont essentiels dans le contrôle de la quantité de fer mise en œuvre lors du traitement (loi de Faraday). Il a été défini, pour le réacteur étudié, que quatre électrodes connectées en mode bipolaire représentent un compromis satisfaisant entre le taux de traitement obtenu, les pertes de charges générées, et la puissance électrique consommée. Ces auteurs ont constaté aussi que:

- plus le temps de séjour est long, meilleurs sont les abattements des composés organiques,
- mais que plus le temps de séjour est court, plus la concentration en fer nécessaire au traitement optimal est faible.

La configuration idéale du réacteur mis au point dans cette étude est donc:

- * Un traitement en continu (un seul passage),

- * 4 électrodes connectées en mode bipolaire et espacées de 2 mm,
- * Un débit d'alimentation de 300 L h^{-1} (le volume étant 1,25 L, donc un temps de séjour de 15 s) et une intensité de 2 à 5 A imposée aux bornes des électrodes suivant que la régulation de pH est effectuée ou non (soit une concentration en fer de $20,8$ à $52,1 \text{ mg L}^{-1}$).

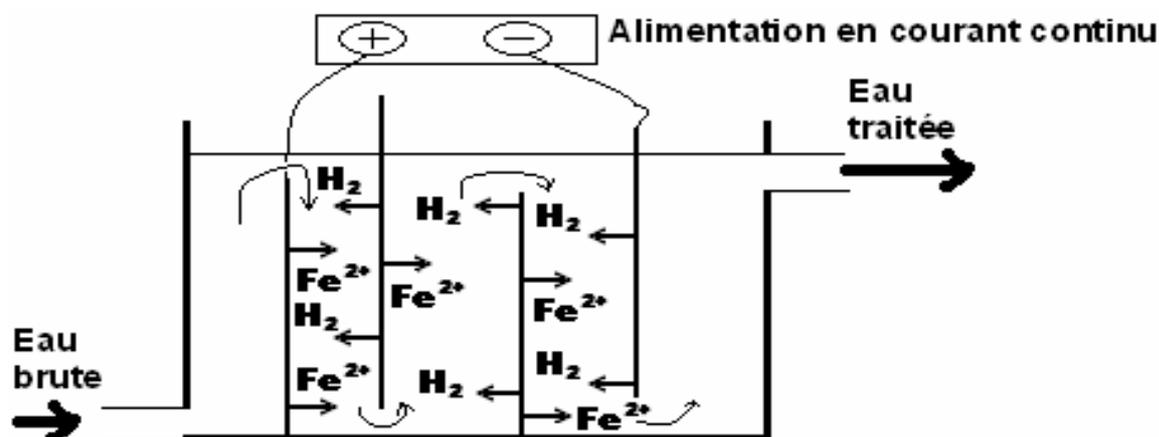


Figure 3.7 Dispositif d'EC utilisé par Feuillade et al. pour traitement d'eau de surface [139].

3.9.3 Travaux de Moreno-Casillas et al.

Cette étude [140] est basée sur les expériences se rapportant à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) que la KASELCO Co., un fabricant d'unités d'EC, a réalisée dans son Laboratoire pour ses clients de 1997 à 2005. Les efficacités de réduction des composés organiques, de la DCO et de la DBO (demande biologique en oxygène) montrent qu'il y a une variabilité extrêmement élevée dans l'efficacité de réduction de composés organiques. C'est l'une des raisons pour laquelle l'EC n'a pas été toujours acceptée comme une technologie conventionnelle et est considérée énigmatique. L'efficacité de réduction de composés organiques peut varier de 0% à un surprenant 100% suivant la solution testée, pendant que les valeurs correspondantes pour la réduction de la DCO varient de 0,5 à 86,4%. Les questions qui peuvent immédiatement se poser: pourquoi l'EC peut travailler extraordinairement bien dans certaines conditions et échoue totalement dans d'autres et pourquoi certains composés sont éliminés plus facilement que d'autres ?

Un mécanisme pour l'EC aura à expliquer les observations présentées dans le paragraphe précédent, telles qu'efficacités de réduction de la DCO faible et élevée, en tenant compte de la théorie d'EC. Pour atteindre cet objectif on doit examiner la théorie courante d'EC, et revoir quelques unes des étapes proposées:

La théorie courante d'EC affirme qu'elle implique plusieurs étapes successives:

- (1) Génération d'ions métalliques.
- (2) Hydrolyse d'ions métalliques et génération d'hydroxydes et polyhydroxydes métalliques. Celle-ci est acceptée, étant donné qu'elle a été étudiée et utilisée comme une explication pour le procédé de coagulation en traitement d'eau.
- (3) L'eau est également électrolysée en une réaction parallèle, produisant de petites bulles d'oxygène à l'anode et hydrogène à la cathode. Bien que la présence de magnétite et maghemite identifiées dans la boue d'EC quand des électrodes en fer sont utilisées puisse suggérer une évolution d'oxygène à l'anode, celle-ci ne se produit pas. Plutôt les oxydes de fer sont des hydroxydes de fer déshydratés, et un peu de la formation de rouille se présente à la surface de la boue flottée. Elle peut également se produire durant la filtration.
- (4) Déstabilisation des polluants, suspension particulaire, cassage d'émulsions et agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs.
- (5) La théorie d'EC considère que les réactions chimiques et la précipitation peuvent se produire durant le processus d'EC ou qu'autre cation et/ou l'ion hydroxyle (OH) forment un précipité avec le polluant.

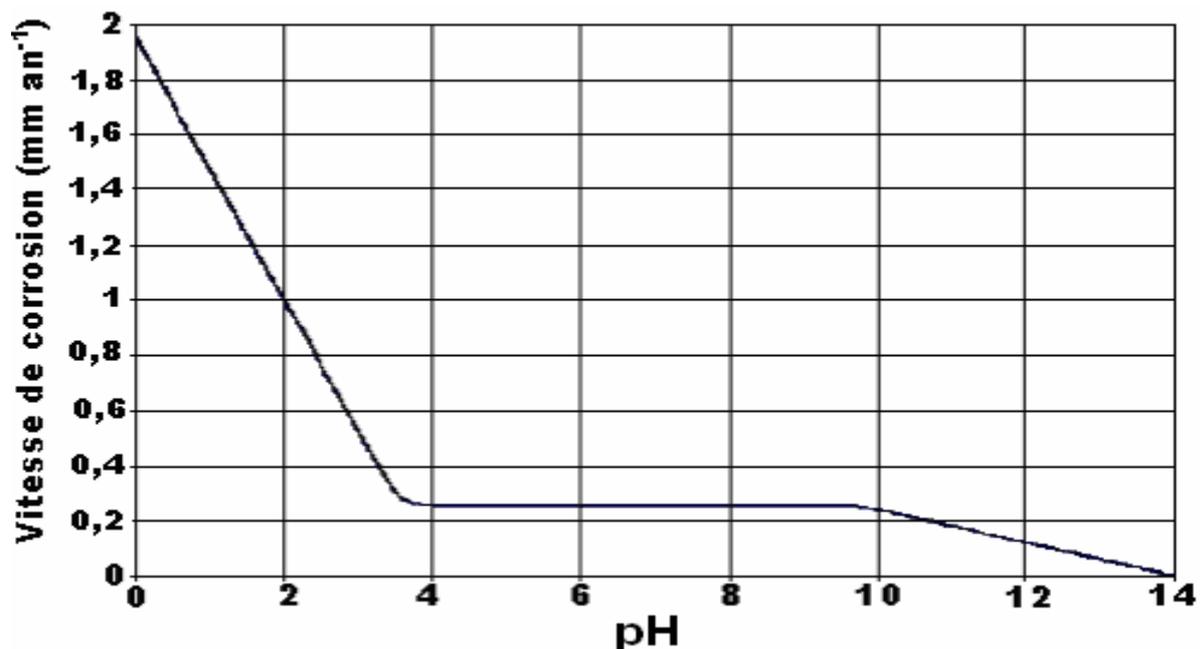


Figure 3.8 Vitesse de corrosion de fer comme une fonction de pH [140].

Les principales suivantes réactions se produisent dans la cellule d'EC quand des électrodes de fer à différentes valeurs de pH sont utilisées.

pH < 4

Anode:



Cathode:



L'électrochimie dépend de la thermodynamique et de la cinétique. L'EC peut être considérée comme un processus de corrosion accélérée. La vitesse de réaction dépendra de l'élimination de $[\text{H}^+]$ via évolution de H_2 . Cette réaction se produira rapidement pour de faibles valeurs de pH (acides forts) comme elle peut être observée dans le tracé de vitesse de corrosion comme une fonction de pH (Figure 3.8). Pour un acide faible, la vitesse dépendra du $\text{p}K_a$ de l'acide.

Fe(II) et/ou Fe(III) peuvent réagir avec l'anion associé avec l'acide.

4 < pH < 7

Anode: réactions (3.26) et (3.27).

En fait le fer subit également une hydrolyse:



L'hydroxyde de Fe(III) commence à se précipiter sous forme de floc avec une couleur jaunâtre.



La rouille peut également être formée.



Cathode (réaction (3.28)).

Plus d'évolution d'hydrogène a eu lieu mais $[\text{H}^+]$ maintenant provient d'acides faibles et hydrolyse de fer.

6 < pH < 9

Anode: réactions (3.26) et (3.27).

La précipitation d'hydroxyde de Fe(III) (3.33) continue, et la précipitation d'hydroxyde de Fe(II) se produit également présentant un floc vert sombre.



Le pH de solubilité minimale de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ est dans la gamme de 7-8. Le floc d'EC est formé grâce à la polymérisation des oxyhydroxydes de fer.

La formation de la rouille (hydroxydes déshydratés) se produit comme montrée dans la suite:



L'hématite, la maghémite, la rouille, la magnétite, la lepidocrocite et la goéthite ont été identifiées en tant que sous-produits d'EC.

Cathode (réaction (3.28)).

Plus d'évolution d'hydrogène a eu lieu mais $[\text{H}^+]$ maintenant provient d'hydrolyse de fer et acides faibles.

Les conditions à travers la cellule ne sont pas concentrations constantes, les espèces et le pH sont changeants. Ceci peut être illustré avec un diagramme de Pourbaix pour le fer. Le processus semble se produire dans une région parallèle à la ligne d'évolution d'hydrogène, et les conditions changent vers la droite comme mises en pleine lumière dans la Figure 3.9.

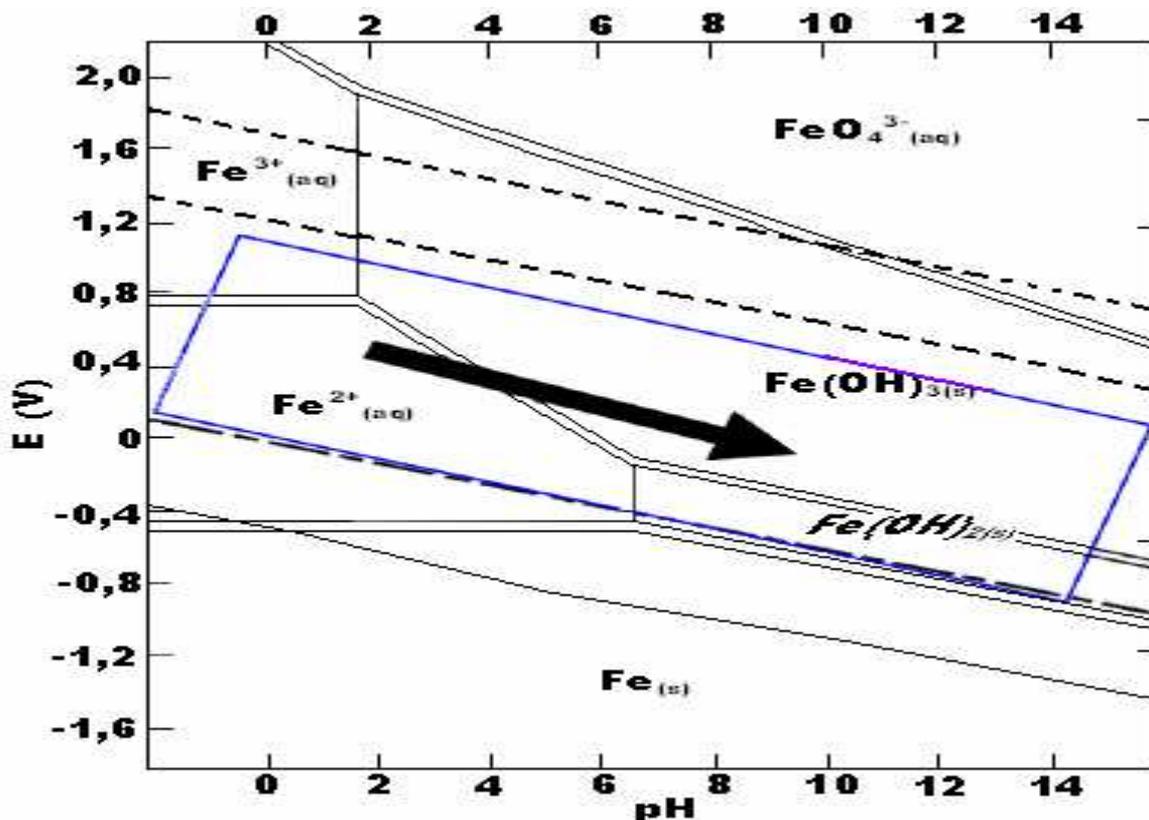


Figure 3.9 Diagramme de Pourbaix pour le fer, montrant la région et la direction dans laquelle le processus d'EC se produit [140].

À partir des résultats obtenus, il peut être observé qu'en fonction des composés organiques présents dans l'eau, et après le procédé d'EC, la DCO peut être augmentée (cas I), rester presque la même (cas II), réduite en partie (cas III), ou réduite quasi totalement (cas IV). À partir de ces résultats, on peut déterminer le mécanisme d'EC pour la réduction de la DCO comme discuté ci-dessus.

3.9.3.1 Cas I: quand la DCO est augmentée

La DCO augmente quand on est en présence de composés (d'habitude acides) qui réagissent avec Fe(II) pour former des produits solubles et rester en solution. Ceci peut être conclu pour la concentration de fer finale (Tableau 3.1 (c)), et l'augmentation de pH (Tableau 3.1 (a)). Ceci est même plus prononcé dans le cas d'agents séquestrants ou complexants, tels que l'EDTA. Quand ils réagissent, principalement avec Fe(II), on peut dire que la plupart du fer est Fe(II) parce que le pH final est 10,24 (voir Tableau 3.1 (a)), et dans des cas, tels que cette DCO peut être augmentée grâce à plus d'oxydation de Fe(II) vers Fe(III).

3.9.3.2 Cas II: quand la DCO n'est pas réduite

Les composés solubles et miscibles qui ne réagissent pas du tout avec Fe(II) et/ou Fe(III) ne seront pas réduits par l'EC et resteront en solution. Ceci est le cas pour le glucose, le lactose, l'alcool isopropyl, le phénol, le saccharose et les composés similaires. Une petite quantité peut être adsorbée ou absorbée sur le floc et par conséquent réduite incidemment.

3.9.3.3 Cas III: quand la DCO est en partie réduite

L'oxalate de sodium et les sels organiques similaires sont un autre cas. Le processus d'EC génère des ions Fe qui s'hydrolysent pour former Fe(OH)_2 et/ou Fe(OH)_3 , en même temps qu'à côté d'ions H^+ . Puisque Fe(II) et Fe(III) sont plus acides que Na^+ , les ions OH^- resteront de préférence avec eux pour former d'insolubles hydroxydes de fer, de telle sorte que seulement un très faible pourcentage d'acétate et ions similaires seront réduits.

Les acides citrique, salicylique, tartrique, et oxalique tendent à réagir avec Fe(II) pour former d'insolubles composées, et avec Fe(III) pour former des composés solubles. Pour d'autres composés, le contraire peut se produire en réagissant avec Fe(II) pour former des composés solubles, et avec Fe(III) pour former d'insolubles composés. Tous ceux-ci peuvent être réduits en partie, et l'efficacité de la réduction de la DCO dépendra du pH final.

Tableau 3.1 Résultats pour deux séries d'EC pour réduction de la DCO avec électrodes de fer [140].

Tableau (a)

Résultats pour 1^{ème} série d'expériences pour réduction de DCO avec électrodes de fer.

Composé	g L ⁻¹ ou mL L ⁻¹	Nombre de P	pH		Fe final (ppm)	DCO (mg L ⁻¹)		
			Initial	Final		Initial	Final	Réduction (%)
EDTA	3	2	2.96	10.24	52.85	173.5	302.5	-74.4
Acide acétique	2	6	3.01	7.64	563.0	2134	2162	-1.3
Alcool isopropyl	1.5	2	4.5	10.98	0.069	2498	2410	3.52
Saccharose	2	1	4.59	11.19	0.178	2272	2120.5	6.7
Oxalate de sodium	2	1	5.98	11.6	0.045	216	182	15.7
Lait	3	1	5.72	10.92	0.029	572	148	74.1
Acide oxalique	2	3	2.07	7.12	76.6	216	5	97.7

Preprésente passages.

Tableau (b)

Résultats pour 2^{ème} série d'expériences pour réduction de DCO avec électrodes de fer.

Composé	Temps de contact (min)	DCO (mg L ⁻¹)		
		Initial	Final	Réduction (%)
Acide acétique	60	961	1083	-12.7
Glucose	60	983	1012	-2.95
Lactose	60	969	948	2.17
Phénol	60	1158	1125	2.85
Acide citrique	60	1081	515	52.36
Acide salicylique	60	982	370	62.32
Acide tartrique	90	1027	135	86.85
Acide oxalique	90	1029	131	87.27

Tableau (c)

Résultats combinés pour les deux séries d'expériences comme décrites dans les Tableaux (a) et (b).

Espèce	Solubilité dans l'eau	Produit de réaction avec Fe(II)	Produit de réaction avec Fe(III)	Réduction de DCO (%)	Fe final (ppm)
EDTA	Soluble	Soluble	Soluble	-58.5 to -87.5	52.85
Acide acétique	Soluble	Soluble	Soluble	-3.4 to 0.8	563
Glucose	Soluble	Non	Non	-3.2 to -2.7	
Lactose	Soluble	Non	Non	1.3-2.9	
Phénol	Miscible	Non	Non	2.8	
Alcool isopropyl	Miscible	Non	Non	2.7-4.4	0.069
Sucre	Soluble	Non	Non	3.6-9.6	0.178
Oxalate de sodium	Soluble	a	a	11.8-19.3	0.045
Acide citrique	Soluble	Insoluble	Soluble	51.9-52.8	
Acide salicylique	Soluble	Insoluble	Soluble	61.8-62.8	
Acide tartrique	Soluble	Insoluble	Se décompose	86.7-86.9	
Acide oxalique	Soluble	Insoluble	Soluble	87.3-87.7	76.6
Lait	Suspension	Non	Non	73.7-74.5	0.029

*Voir Section 3.9.3.3.

Tableau 3.2 Classification des composés qui contribuent à la DCO [140].

Classification		Types
Composés organiques	Solides et liquides en suspension	Microorganismes Colloïdes Émulsions Gras, huile et graisse (FOG)
	Liquides miscibles	Alcools, benzène, glycérine, huiles, etc.
	Solides et liquides dissous	Acides, sels, sucres, etc.
Composés inorganiques	Dissous	Cations : métaux (Fe), métalloïdes (As) Anions : CN^- , NO_2^- , SO_3^- , S^{2-}

Puisque la DCO pour eaux usées urbaines et industrielles est d'habitude un mélange des composés considérés dans le Tableau 3.2, la DCO sera réduite seulement en partie.

3.9.3.4 Cas IV: quand la DCO est grandement réduite

Il peut être prévu que les composés qui réagissent avec à la fois Fe(II) et Fe(III) pour former d'insolubles composés seront totalement réduits.

À partir des Tableaux 3.3 et 3.1 (c), il peut être vu que les solides et les liquides en suspension, en petites quantités, tels que coliformes fécaux, turbidité, gras, huile et graisse, et suspension, telle que lait et matière en suspension ne sont pas un problème pour le procédé d'EC et sont facilement réduits. Ceci est dû aux coagulants générés *in situ*. La portion de la DCO non réduite sera la portion soluble de ces paramètres qui ne réagissent pas avec Fe(II) ou Fe(III) pour former d'insolubles composés.

Dans certains cas, les électrodes en Al montrent des efficacités de réduction de la DCO plus élevées à de plus faibles valeurs de pH pour trois possibles raisons. Premièrement,

l'aluminium a seulement un état d'oxydation, donc quand un composé organique réagit avec l'aluminium pour former un insoluble composé il réagira quasi totalement. Deuxièmement, la solubilité d'hydroxyde d'aluminium $[Al(OH)_3]$ a son minimum à un plus faible pH proche de 4, et en dernier lieu quand des électrodes d'aluminium sont utilisées il y'a évolution d'oxygène à la cathode qui peut aider avec la demande en oxygène.

Tableau 3.3 Données de la KASELCO pour efficacité de réduction de quelques composés organiques choisis avec EC utilisant électrodes de fer [140].

	Nombre de tests	Réduction minimale (%)	Réduction maximale (%)
Coliformes fécaux	9	88.90	100.00
Tensioactifs	1	96.16	96.16
Turbidité	38	32.40	100.00
Gras, huile & graisse	9	0.30	100.00
Chlorure de méthyl	2	28.10	65.60
DBO	49	0.00	98.40
DCO	65	0.50	86.40
Acétone	3	20.70	33.60
COT	4	8.30	22.50
2-Butanone	2	3.90	14.10

Chaque composé qui contribue à la DCO dans une eau usée est différent, et également chaque eau usée est différente. Il est convenable d'essayer à la fois, des électrodes de Fe et Al et même un système combiné dans le but d'avoir de meilleurs résultats.

Ces auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes:

L'EC peut être considérée comme un processus de corrosion accéléré qui peut être expliqué par un diagramme de Pourbaix. Un mécanisme d'EC pour réduction de la DCO a été développé dont le modèle satisfait les données de la KASELCO et les expériences réalisées. Le mécanisme est en accord avec le diagramme de Pourbaix pour le fer, et avec une caractérisation précédente des sous-produits d'EC. Le mécanisme explique les causes de la grande variabilité dans l'efficacité de la réduction de la DCO.

Pour résumer, l'efficacité de réduction de la DCO et sa variabilité dépendra de:

- La formation de floc, qui avec des électrodes de fer se produit d'habitude à des valeurs de pH plus élevées que 7,5 ;
- La réactivité de composés organiques avec Fe(II) et/ou Fe(III) ;
- La solubilité des composés formés ;

- Le pH final (en particulier pour les composés acides, le pH final est un facteur important pour la réduction de la DCO) ;
- L'augmentation du pH, et par conséquent de l'acidité de l'eau usée plutôt que du pH initial ;
- Le matériau de l'électrode [140].

3.10 Conclusion

L'EC reste un procédé fort efficace dans l'élimination de la MON des eaux synthétiques et naturelles (eaux de surface et eaux usées urbaines et industrielles). Cependant, une étude préalable à l'échelle de laboratoire doit être convenablement faite afin de choisir la configuration optimale et les meilleures conditions opératoires.

CHAPITRE 4 MAGNÉTISME ET TRAITEMENT DES EAUX

4.1 Bases de magnétisme

4.1.1 Présentation

Le *magnétisme* est une branche de la physique qui étudie les corps aimantés. La plupart des matériaux subissent une aimantation temporaire sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Celui-ci s'exerce sur les particules chargées en mouvement qui constituent les atomes du matériau. Certaines substances sont douées au contraire d'une forte aimantation permanente comme la *magnétite*, appelée aussi *pierre d'aimant* [141].

4.1.2 Historique

Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'Antiquité. Les Grecs, les Romains et les Chinois avaient remarqué que l'oxyde de fer magnétique (Fe_2O_3), la magnétite, avait la faculté d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété. Au 11^{ème} siècle, les Arabes appliquèrent le magnétisme à la navigation en inventant la boussole. Mais c'est seulement en 1600 qu'une étude scientifique sur le magnétisme fut réalisée par William Gilbert. Dans son ouvrage intitulé *De magnete magneticisque corporibus et de magno magnete tellure*, il montra que la Terre elle-même se comporte comme un aimant géant, distingua attraction magnétique et attraction électrique, et découvrit que le fer perd son pouvoir d'aimantation lorsqu'il est chauffé au rouge. À la fin du 18^{ème} siècle, Charles Augustin de Coulomb effectua les premières études quantitatives, mesurant les forces qui s'exercent entre deux charges magnétiques. Il établit que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges [141].

En 1820, Hans Ørsted observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte, qui reliait électricité et magnétisme, fut à la base de la théorie de l'électromagnétisme, élaborée par André-Marie Ampère puis par James Maxwell. En 1880, le physicien allemand Emil Warburg découvrit le phénomène d'*hystérésis*, qui correspond à un retard des variations de l'aimantation d'une substance ferromagnétique avec celles du champ magnétique appliqué. En 1895, Pierre Curie montra

que les propriétés magnétiques des corps dépendent de leur température, étude qui fut complétée dix ans plus tard par la théorie de Paul Langevin, fondée sur la structure atomique de la matière. Cette théorie fut ensuite parachevée par Pierre Weiss qui introduisit le concept d'un champ magnétique moléculaire, champ fictif situé entre les atomes. L'étude de la matière à l'échelle atomique permit alors d'explorer plus en détail le phénomène du magnétisme. Niels Bohr expliqua ainsi à l'aide de la classification périodique pourquoi le magnétisme apparaît chez les éléments de transition, tels que le fer et les lanthanides, ou les agrégats contenant ces éléments. En 1925, les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant [141].

4.1.3 Champ magnétique

Le magnétisme est une force de l'univers qui au même titre que la gravitation, celle qui nous attire vers le sol, s'exerce à distance. Cette force terrestre a considérablement diminué, durant le dernier demi millénaire (et surtout ces 30 dernières années), entraînant chez l'Homme des « carences magnétiques ». En effet, si la Terre émettait il y a 6000 ans en Europe, une force magnétique de 4×10^{-4} Tesla, aujourd'hui cette force est tombée à $0,7 \times 10^{-4}$ Tesla, soit une perte de presque 90% ! En septembre 1996, la NASA annonçait qu'à ce rythme, l'émission magnétique tomberait à 0 en l'an 2800, rendant alors toute forme de vie impossible [142].

Or, de nombreuses espèces animales ont depuis longtemps montré une grande sensibilité à ce champ pour se déplacer et se repérer: abeilles, pigeons, saumons, dauphins ... et l'Homme ! [142]. Il est d'ailleurs intéressant de constater que certains endroits du globe ont conservé leur force magnétique initiale, parmi eux, certains sites en Arizona et ... Lourdes, où des milliers de personnes viennent chercher la guérison chaque année ! [142]. De plus, nous nous sommes coupés de ce magnétisme terrestre en vivant et en travaillant dans des villes et/ou des immeubles, en passant aussi énormément de temps dans des véhicules... bref, coupés de la Terre ! Sans parler des nombreuses causes de perturbations: substances radioactives, électriques et informatiques, principales responsables du fameux « syndrome de déficience magnétique » [142].

Soumis à ces perturbations, notre organisme réagit exactement comme une ampoule de 100 Watts, ne recevant que 80% de son voltage, ne produit que 65% de sa puissance: elle nous paraît bien pâlichonne et, c'est précisément ce qui nous arrive ! Ainsi, en nous rendant

nos « 100 watts », la Magnétothérapie constitue bien aujourd'hui la réponse naturelle la plus appropriée pour traiter les principaux symptômes de cette carence: insomnies, maux de tête, névralgies, fatigue chronique, asthme ou encore douleurs articulaires ou musculaires sont toujours améliorés et dans la plupart des cas complètement guéris [142] !

De nombreuses études scientifiques le confirment et la NASA le prouve: depuis qu'elle reconstitue un champ magnétique artificiel dans ses navettes, les astronautes reviennent de leurs missions dans de bien meilleures conditions [142].

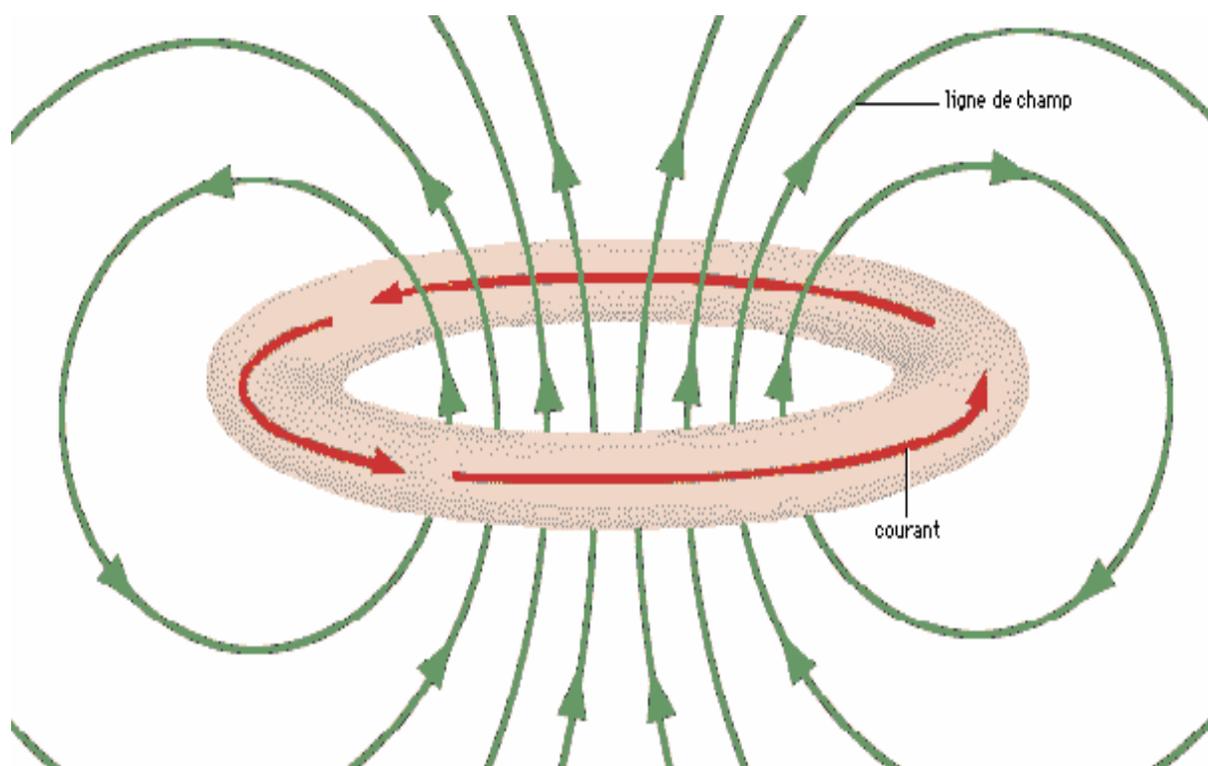


Figure 4.1 Lignes de champ magnétique. Lorsqu'un courant électrique circule dans une spire, il induit un champ magnétique qui peut être représenté par ses lignes de champ, courbes tangentes en chaque point à la direction du champ [141].

Des objets, tels qu'une barre aimantée ou un élément de circuit électrique, produisent un champ magnétique qui s'exprime à l'aide d'un vecteur, souvent noté \vec{B} dont l'unité de mesure est le Tesla (symbole T). On peut le représenter par des lignes de champ (Figure 4.1), qui indiquent la direction du champ en tout point. En outre, plus les lignes de champ sont rapprochées, plus le champ est intense dans la zone considérée [141].

On peut facilement déterminer la configuration des lignes de champ d'un aimant à l'aide de limaille de fer ou d'une boussole. Dans le premier cas, on place l'aimant sur une feuille de papier sur laquelle on épargille de la limaille de fer. Cette dernière se positionne alors le long des lignes de champ, révélant ainsi leur structure. On peut également utiliser une boussole, petit aimant qui a tendance à s'orienter de lui-même dans le sens des lignes de champ. En plaçant cette boussole à divers endroits de la source du champ magnétique et en notant à chaque fois la direction de l'aiguille, on peut alors en déduire la structure des lignes de champ. Dans le cas d'une barre aimantée, les lignes de champ émergent d'un pôle et se courbent pour rentrer dans l'autre. Les lignes de champ sont plus denses dans la zone des pôles, correspondant à la région où le champ magnétique est le plus élevé [141].

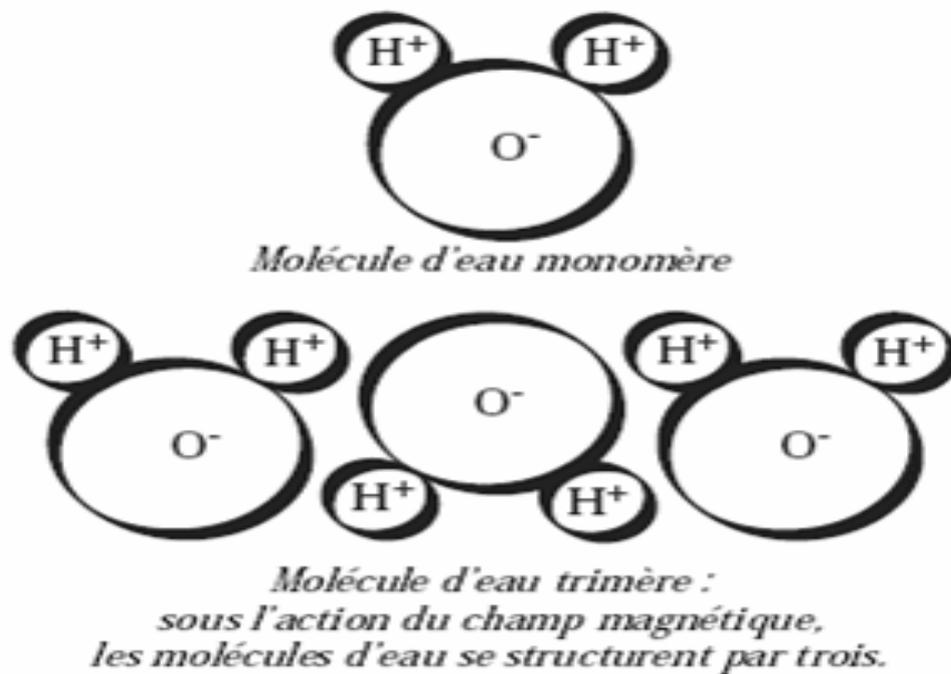


Figure 4.2 Molécule d'eau normale et molécule d'eau magnétisée [142].

Un champ magnétique agit sur les substances magnétiques et sur les particules chargées en mouvement. Lorsqu'une particule chargée se déplace dans un champ magnétique, elle est soumise à une force perpendiculaire à la direction de son déplacement et à celle du champ. Si la particule a une charge q , une vitesse \vec{v} et qu'elle est soumise à un champ magnétique \vec{B} , la force \vec{f} (force de Lorentz selon [143]) qui s'exerce sur cette particule s'écrit [141]:

$$\vec{f} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Il y a production d'un champ magnétique dès qu'une charge électrique est en mouvement. Ainsi la circulation d'un courant électrique dans un conducteur produit un champ magnétique. Pour les aimants permanents, c'est la rotation des électrons des atomes qui produit le champ magnétique [142].

On sait que les êtres vivants, y compris la faune et la flore, sont en interaction avec l'ambiance électromagnétique de leur environnement [142].

La biosphère baigne notamment dans un champ électrique négatif issu de la terre et dans un champ positif provenant du cosmos et du soleil. Enfin, les diverses cellules qui constituent tout organisme vivant, elles aussi, émettent et reçoivent des radiations électromagnétiques [142].

Toute cellule vivante est ainsi régie par son environnement électromagnétique ... en bien ou en mal ! [142].

Autrement appelée « L'eau merveilleuse », l'eau magnétisée possède les propriétés des eaux de source: les mêmes qui, ayant traversé des sous-sols rocheux aux champs magnétiques très intenses, ont donné naissance aux stations thermales les plus réputées ! En effet, l'analyse de l'eau magnétisée démontre une modification de ses molécules (Figure 4.2) qui se structurent comme celles d'une eau parfaitement et fraîche. Plus hydratante, plus « mouillante » car sa tension de surface s'abaisse, elle dissout plus de gaz, notamment l'oxygène, et devient plus favorable aux échanges intercellulaires et à leur renouvellement [142].

« Elle guérit tout ! » déclare le Docteur Bansal de New Delhi et nombreux sont ses confrères qui affirment qu'une personne qui boit régulièrement de l'eau magnétisée renforce sa résistance générale car cette eau possède de réelles facultés de drainer, régulariser et améliorer l'ensemble des fonctions organiques [142].

D'autre part, les études ont montré que les minéraux de l'eau magnétisée sont plus rapidement solubles et que les réactions chimiques se déroulent plus facilement: la circulation sanguine, notamment, s'en trouve améliorée dans la mesure où la magnétisation de l'eau contrarie la formation des dépôts sur les parois des artères, grâce à sa capacité accrue à dissoudre les éléments qu'elle rencontre [142].

Ainsi, elle fait disparaître les calculs rénaux, elle abaisse les taux de cholestérol et diabète, elle combat la constipation et les insuffisances hépatiques et biliaires, elle éclaircit le

teint et favorise la perte de poids. En Chine, des tests hospitaliers ont mis en évidence que l'ingestion d'eau magnétisée renforçait l'efficacité de certains traitements homéopathiques et allopathiques. Par ailleurs, le très sérieux Hokaïdo Institute of Technology affirme que 6 heures de magnétisation d'une eau chargée de bactéries entraînent une réduction importante de leur nombre [142].

En usage externe, l'eau magnétisée permet de traiter des inflammations oculaires et certaines affections de la peau comme l'eczéma, certaines démangeaisons et autres rougeurs. Enfin, certains chercheurs n'hésitent pas à lui attribuer des vertus anti-vieillessement par son action anti-radicaux libres tant il est évident que la magnétisation stimule les principes actifs des produits de soins cosmétiques [142].

Attention: il ne faut pas confondre aimantation de l'eau et effet « anti-tartre » ! Pour une action « anti-tartre » en vue d'assainir la plomberie d'une maison, il faut que l'eau passe le plus vite possible dans une alternance de pôles: elle n'a alors pas le temps de s'aimanter et ce n'est en effet pas du tout le but recherché [142] !

4.1.4 Types de magnétisme

Toutes les substances aimantées peuvent être considérées comme des dipôles magnétiques, systèmes constitués de deux masses magnétiques égales de signe contraire $+m$ et $-m$. On définit alors le moment magnétique d'un corps aimanté comme le vecteur $\vec{\mu} = m \cdot \vec{d}$, où \vec{d} est le vecteur reliant la masse négative à la masse positive. Les scientifiques estiment que l'électron lui-même se comporte comme un dipôle et qu'il possède donc un moment magnétique intrinsèque [141].

4.1.4.1 Diamagnétisme et paramagnétisme

4.1.4.1.1 Définitions

Substances diamagnétiques. Dans la plupart des métaux, les moments (orbitaux de spin) des électrons de l'atome *se compensent*. Le moment résultant de l'atome est *nul*. Mais quand on soumet ces substances à un champ quelconque, il apparaît dans l'atome un moment magnétique *toujours opposé* au champ appliqué [144].

Substances dont le moment résultant atomique n'est pas nul. Elles se divisent en plusieurs catégories:

a) Les substances *paramagnétiques* dans lesquelles les distances entre les atomes voisins sont telles que chacun de ceux-ci se comporte comme s'il a été isolé. L'orientation du moment résultant de chaque atome est indépendante de l'orientation des moments des autres atomes (Figure 4.3 (a)). Ces substances s'aimantent *dans le sens* du champ appliqué et *proportionnellement à ce champ* [144].

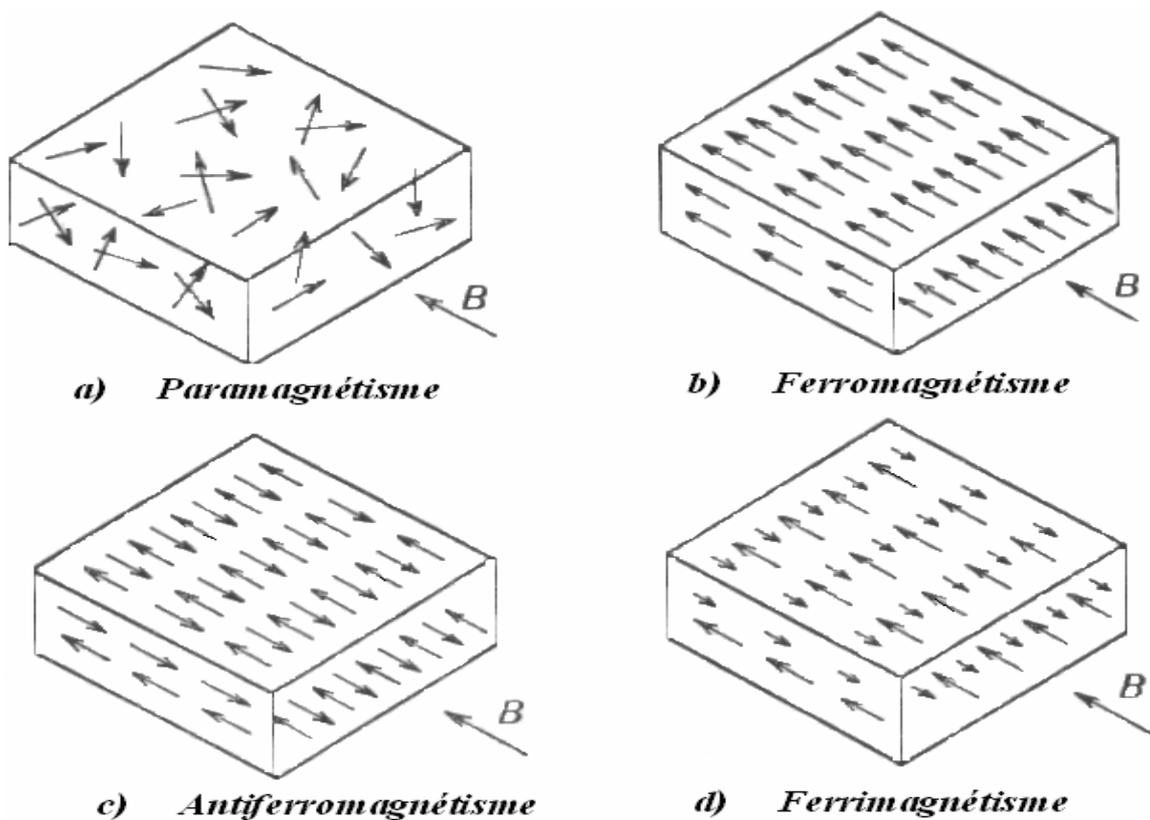


Figure 4.3 Paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme [144].

b) Les *substances ferromagnétiques* (Figure 4.3 (b)) caractérisées par le phénomène remarquable que voici:

Lorsque les distances entre les atomes sont comprises entre certaines limites, des couplages électriques importants se produisent entre les circuits électriques que constituent les orbites électroniques. C'est dire qu'un atome subit une forte action magnétique de la part de tous les autres, surtout de ses voisins.

Dès lors l'action de l'ensemble des aimants élémentaires sur l'un d'entre eux équivaut pour celui-ci à l'action d'un champ que l'on appelle *champ moléculaire* (ce champ moléculaire est très intense, de l'ordre de $4 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$).

Weiss [144] a montré que, sous l'action du champ moléculaire, tout un ensemble d'aimants élémentaires prend, quant à leurs moments, la même orientation (Figure 4.3 (b)). Cet ensemble s'appelle un *domaine magnétique*. Chaque domaine comprend plusieurs millions d'atomes.

Remarque: les domaines magnétiques ont été rendus visibles en polissant une masse de fer, en la recouvrant d'un film de fluide magnétique constitué par un oxyde de fer (rouge) en suspension dans l'alcool et en appliquant un fort champ magnétique perpendiculaire à la face polie. Les lignes d'induction entrant dans le fer se concentrent sur les pôles sud du domaine. Le fluide s'accumule sur ces pôles et le dessin des domaines est visible au microscope.

Une substance ferromagnétique est donc caractérisée par une aimantation interne préalable, *spontanée*, mais dans différentes directions. C'est parce que ces directions sont différentes qu'avant l'application de tout champ extérieur, la substance n'a aucune action magnétique extérieure.

Mais l'application d'un champ extérieur suffit peut orienter dans le même sens tous les aimants élémentaires [144].

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente très marquée même en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'alignent tous dans la même direction et dans le même sens. Cette structure ordonnée confère à la substance ferromagnétique un moment magnétique total élevé; c'est pourquoi on utilise ce type de matériau, comme *les seules substances magnétiques* [144], dans l'industrie pour réaliser des aimants permanents [141].

On ne connaissait autrefois dans ce groupe que les métaux *fer, nickel, cobalt* et quelques minerais tels que la *magnétite*. À ces substances on a pu ajouter deux métaux de la famille des terres rares, le *gadolinium* et le *dyprosium*, mais le fait le plus important est le suivant: *on peut réaliser des alliages ferromagnétiques avec des métaux non ferromagnétiques* [144].

Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète

au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie, en hommage à Pierre Curie qui la découvrit en 1895. La température de Curie du fer métallique est d'environ 770°C [141].

c) Les *substances antiferromagnétiques*. Les moments magnétiques des atomes peuvent, en l'absence de tout champ extérieur, s'orienter deux à deux en sens inverse l'un de l'autre (comme deux barreaux aimantés que l'on place parallèlement l'un à l'autre). Le cristal comporte alors deux sous-réseaux magnétiques intercalés ayant chacun tous ses aimants élémentaires parallèles, mais en sens inverse l'un de l'autre (Figure 4.3 (c)).

L'aimantation spontanée est donc nulle et l'effet d'un champ extérieur est une aimantation très faible (du même ordre que celle des paramagnétiques). Un tel cristal est dit antiferromagnétique (Figure 4.3 (c)). Citons parmi ces substances: Cr, MnF₂, FeO, MnS, CoF₂ [144].

Les corps antiferromagnétiques tels que l'oxyde ferreux FeO ou le chrome peuvent être considérés comme des substances ferrimagnétiques particulières, pour lesquelles les moments des deux réseaux cristallins sont égaux et opposés. En conséquence, l'aimantation magnétique résultante est nulle. Il existe une température analogue à la température de Curie, appelée température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique [141].

d) Les *substances ferrimagnétiques*. Elles ne diffèrent des précédentes que par le fait suivant: les deux sous-réseaux magnétiques (bien que toujours orientés en sens inverse l'un de l'autre) ont des moments magnétiques *différents* (Figure 4.3 (d)). La compensation n'a plus lieu et l'on observe une aimantation spontanée comme dans le cas du ferromagnétisme.

La classe la plus importante des substances ferrimagnétiques est constituée par les *ferrites*, famille d'oxydes de fer particuliers, matériaux à structure cubique répondant à la formule générale MeF₂O₄ (Me = métal bivalent tel que Cu, Mn, Zn, Ni, Co) dont certaines propriétés sont intéressantes (en particulier la grande résistivité et l'effet semi-conducteur) et leur confèrent une grande souplesse d'emploi [144].

Les corps ferrimagnétiques ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques: ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les corps ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui

les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité. La magnétite fait partie des substances ferrimagnétiques [141].

En général, les électrons appartenant aux atomes d'une substance se regroupent par paires, annulant leurs moments magnétiques respectifs, si bien que les atomes de la plupart des corps ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Ces substances sont dites *diamagnétiques* et ne s'aimantent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles induisent dans ce cas un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants. Parmi les substances affichant un diamagnétisme élevé, on peut citer le bismuth métallique et les molécules organiques comme le benzène [141].

Il existe cependant des corps comme les métaux de transition (fer, nickel, cobalt, etc.) ou les lanthanides, dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents, en raison de leur structure électronique particulière. Ces matériaux peuvent être *paramagnétiques, ferromagnétiques, ferrimagnétiques, ou antiferromagnétiques* [141].

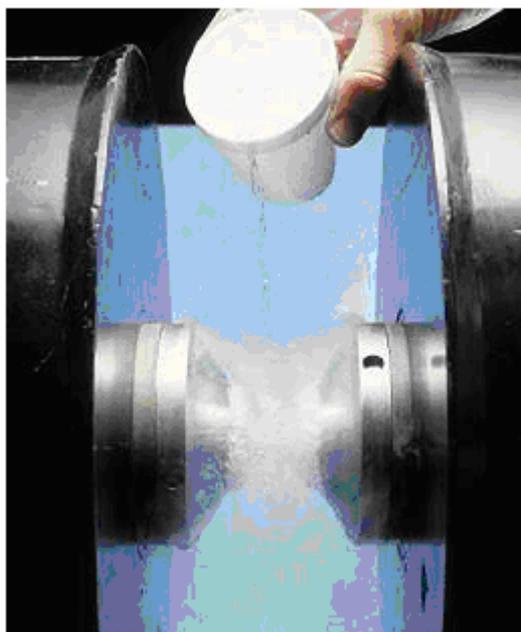


Figure 4.4 Lorsqu'ils sont soumis à l'influence d'un aimant, les dipôles magnétiques, que constituent les molécules de dioxygène (O_2), s'alignent tous dans la même direction et suivant le même sens que le champ magnétique extérieur. Grâce à cette propriété, il est possible de piéger de l'oxygène liquide entre les pôles d'un électroaimant [141].

Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si

bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène (Figure 4.4) ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants [141].

Suivant leur comportement dans un champ magnétique, on peut classer les substances en:

- substances *paramagnétiques* ;
- et substances *diamagnétiques*.

Si l'échantillon est attiré par le champ magnétique, il est dit paramagnétique (Figure 4.5 (b)) tandis qu'un échantillon diamagnétique est repoussé hors du champ (Figure 4.5 (c)).

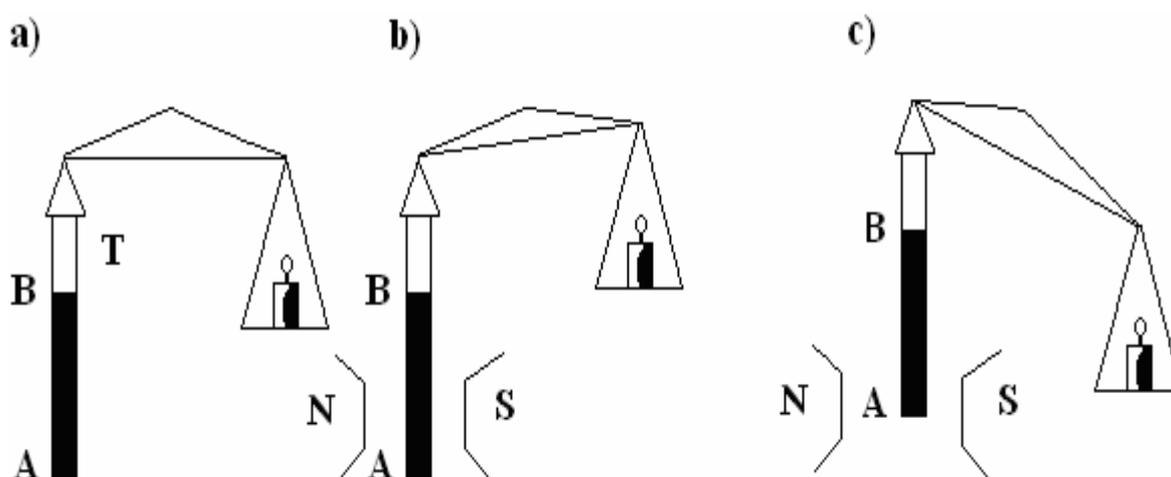


Figure 4.5 Principe de la balance de Gouy [145].

La balance de Gouy permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'un composé et, par suite, son moment magnétique. Un tube de verre T contenant l'échantillon est suspendu au fléau d'une microbalance et pesé en l'absence de champ magnétique. On soumet ensuite une seule des extrémités A de l'échantillon à un champ magnétique intense et uniforme ($B \approx 0,7$ Tesla). Il faut étalonner l'appareil [145].

Selon un dictionnaire, *paramagnétique* se dit d'une substance qui s'aimante, généralement faiblement à température ambiante, lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique extérieur (ce corps est attiré par un aimant), et *diamagnétique* se dit d'une substance qui, placée dans un champ magnétique, prend une aimantation de sens inverse (elle est repoussée par un aimant) [146]. Cette définition du terme *diamagnétique* semble être appuyée par la Figure 4.5 (b) étant donné qu'elle présente un certain déséquilibre.

4.1.4.1.2 Magnétisme et structure électronique

Par application d'un champ magnétique externe, la vitesse de rotation des électrons autour du noyau change ; conformément à la loi de Lenz, il apparaît un moment magnétique *induit*, opposé au champ appliqué. L'intensité de la force de répulsion qui en résulte mesure le *diamagnétisme* de la substance [145].

Toute substance présente donc un certain diamagnétisme. Ce phénomène est indépendant de la température. Il correspond à la polarisation induite dans le cas d'un champ électrique externe.

- S'il n'y a *pas d'électron célibataire*, le corps est *diamagnétique*. Exemples de substances diamagnétiques: BaCl_2 , Cl_2O_6 , H_2 , SO_4^{2-} , ...
- Par contre, les corps qui possèdent des *électrons célibataires* sont en général paramagnétiques. Vecteurs « moment cinétique orbital » et « moment cinétique de spin » se composent pour donner une résultante non nulle qui confère à l'atome ou à la molécule un *moment magnétique permanent*.

Le diamagnétisme ne contribue alors que pour environ 10% dans la susceptibilité totale. Son rôle est secondaire et le paramagnétisme prédomine nettement [145].

Le paramagnétisme augmente avec le nombre d'électrons.

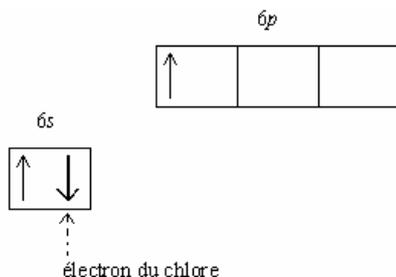
Le paramagnétisme peut servir à déceler:

- la présence d'électrons célibataires ;
- la structure électronique des atomes ou des molécules.

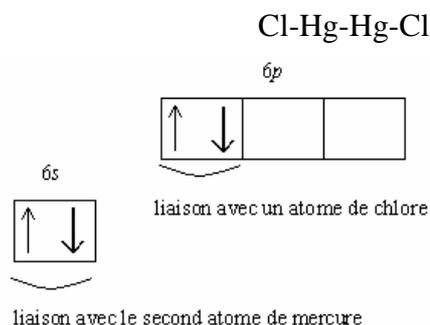
Exemples de substances paramagnétiques: O_2 , NO, les métaux de transition, les lanthanides, les actinides,...

Structure du chlorure mercureux: le chlorure mercureux est-il monomère (HgCl) ou dimère (Hg_2Cl_2) ? Une étude magnétique permet de répondre à la question:

- la configuration externe du mercure est: $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$;
- le monomère Hg-Cl aurait la structure:



Pour permettre la liaison avec Cl, un électron $6s$ doit passer au niveau $6p$. Avec un électron célibataire, le monomère serait paramagnétique ; or, l'expérience montre que le chlorure mercureux est diamagnétique. Il se présente donc sous la forme dimérisée:



La structure dimère ne présente plus d'électrons célibataires [145].

4.1.4.1.3 Propriétés magnétiques des ions

4.1.4.1.3.1 Ions libres

Si les cinq orbitales d ne sont pas remplies, les ions libres des métaux de transition sont *paramagnétiques*. Le remplissage des orbitales d satisfait à la règle de Hund [145]. Dans le Tableau 4.1 figurent plusieurs de ces ions. On y indique le nombre total d'électrons d et le nombre d'électrons célibataires.

Tableau 4.1 Électrons célibataires dans les ions non complexés [145].

<i>Ion</i>	<i>Nombre d'électrons d</i>	<i>Nombre d'électrons célibataires</i>
Sc ³⁺	0	0
Ti ³⁺	1	1
V ³⁺	2	2
Cr ³⁺	3	3
Cr ²⁺	4	4
Fe ³⁺	5	5
Co ³⁺	6	4
Co ²⁺	7	3
Ni ²⁺	8	2
Cu ²⁺	9	1
Zn ²⁺	10	0

4.1.4.1.3.2 Ions complexes

La répartition des électrons d dans les ions complexes n'obéit plus à la règle de Hund.

Considérons l'ion $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$. Il faut placer quatre électrons d . Il y'a, *a priori*, compétition entre les deux configurations électroniques A et B (voir Figure 4.6).

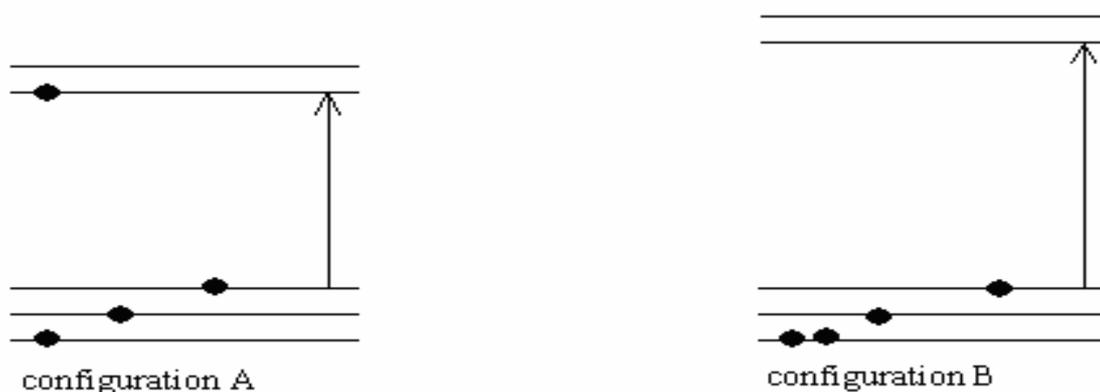


Figure 4.6 Configurations électroniques autour de Mn^{2+} , selon le champ de coordinat [145].

Pour appairer deux électrons dans la même orbitale d alors que d'autres restent vides, il faut fournir de l'énergie.

Si Δ est plus petit que cette énergie d'appariement, le complexe aura la configuration A ; on dit que le champ de coordinat est *faible*.

Si Δ est plus grand que cette énergie d'appariement des électrons, le complexe prendra la configuration B, le champ de coordinat est dit *fort*.

Le Δ de $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ est élevé ; cet ion a la configuration B. Au contraire, le Δ de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est faible ; cet ion a la configuration A.

Les configurations électroniques des complexes à 4, 5, 6 ou 7 électrons d dépendent de la valeur de Δ qui influe, par conséquent, sur leurs propriétés magnétiques.

Si les complexes ont le *nombre maximal d'électrons célibataires*, ils sont dits complexes à *spin élevé*, sinon on les appelle complexes à *bas spin* [145].

4.1.5 Applications

Depuis un siècle, le magnétisme a connu diverses applications dans de nombreux domaines de l'industrie. Ainsi, en électricité, l'électroaimant est l'un des composants fondamentaux du moteur électrique et du transformateur. En informatique, on conçoit aujourd'hui des mémoires d'ordinateur à l'aide de bulles magnétiques, domaines magnétisés minuscules dont l'orientation magnétique correspond au « 0 » ou au « 1 » de la notation binaire des ordinateurs. On emploie également les substances magnétiques comme supports de stockage de données. L'industrie ferroviaire a également utilisé le magnétisme pour fabriquer des trains à lévitation magnétique, même si actuellement l'avenir de ces prototypes demeure incertain. En médecine, l'imagerie à résonance magnétique nucléaire (IRM), qui fait

appel à de puissants champs magnétiques, constitue un outil précieux de diagnostic. En physique des particules, on équipe les accélérateurs d'énormes électroaimants afin de confiner les particules accélérées sur une trajectoire courbe [141].

4.2 Traitement des eaux et magnétisme

4.2.1 Eau et magnétisme

Il n'y a aucun processus connu jusqu'à présent qui peut altérer la structure moléculaire d'eau sans aucune substance étrangère étant introduite dans l'eau. L'invention de Smirnov (2003) [147] se rapporte à l'idée que radiation électromagnétique puisse affecter les structures atomique et moléculaire des substances. Ce fait fut prouvé par des expériences de classe spécifique impliquant les atomes de Rydberg – atomes avec un électron dans une orbitale hautement étendue [147].

La molécule d'eau a une structure de triangle polaire avec liaison covalente de deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène. Il y'a un angle mesuré de $104,5^\circ$ entre ces liaisons. L'eau est l'une des plus polaires molécules connues dans la nature. La polarité de l'eau affecte sa chimie et de ce fait la chimie de la vie. Les molécules polaires interagissent les unes avec les autres par attraction. Cette faible attraction est appelée *liaison hydrogène*. Dans l'eau normale, les molécules polaires forment des associations éprouvées à faible distance qui sont instables et de différentes formes cristallines. L'eau non traitée est capable de former des associations cristallines liquides qui ont seulement 5 à 10% de la force de liaisons covalentes. Le processus d'activation de l'eau est supposé induire la formation de domaines moléculaires s'observant à grande distance et qui sont similaires aux structures moléculaires de l'eau trouvées dans les cellules vivantes [147].

Les changements structuraux dans l'eau qui résultent de l'influence du champ magnétique externe sont davantage transmis au niveau biologique, étant donné que l'eau prend part dans une variété de réactions métaboliques. L'un des mécanismes magnétobiologiques primaires associe les effets de champs magnétiques ingénieux aux états altérés de l'eau liquide dans les systèmes biologiques [147].

Le test de Résonance Magnétique Nucléaire, les tests de Dispersion de Coloration Microscopique (Dispersion Staining Microscopy) et Photographie à Voltage Élevé (High-Voltage Photography) ont confirmé les changements dans la structure moléculaire des molécules de l'eau dans l'Eau Activée [147].

Le Dr. Lin Chiang [147] réalisa le test de Résonance Magnétique Nucléaire au NuMega Resonance Laboratory. Les expériences ont été réalisées en satisfaisant la méthodologie standard de la Résonance Magnétique Nucléaire. Les données ont été enregistrées dans un spectromètre 500 MHz Bruker AM-500. Le pic du signal a été observé pour tous les échantillons indiquant les échantillons d'eau sont dépourvus de matières organiques détectables. Le test montra une importante augmentation (2,5 fois) dans la largeur du pic du proton dans la ligne d'absorption de Résonance Magnétique Nucléaire pour tous les types d'Eau Activée (Figure 4.7). Selon la théorie de la Résonance Magnétique Nucléaire il y'a une corrélation synonyme entre la forme de la ligne d'absorption de Résonance Magnétique Nucléaire dans le champ magnétique homogène et les caractéristiques de mouvements moléculaires et dispersion dans les liquides étant testés. De ce fait, l'augmentation de la largeur du pic de proton et la dispersion du proton peuvent avoir lieu seulement comme une conséquence d'altération dans la forme et l'état d'organisation de molécules d'eau dans l'Eau Activée [147].

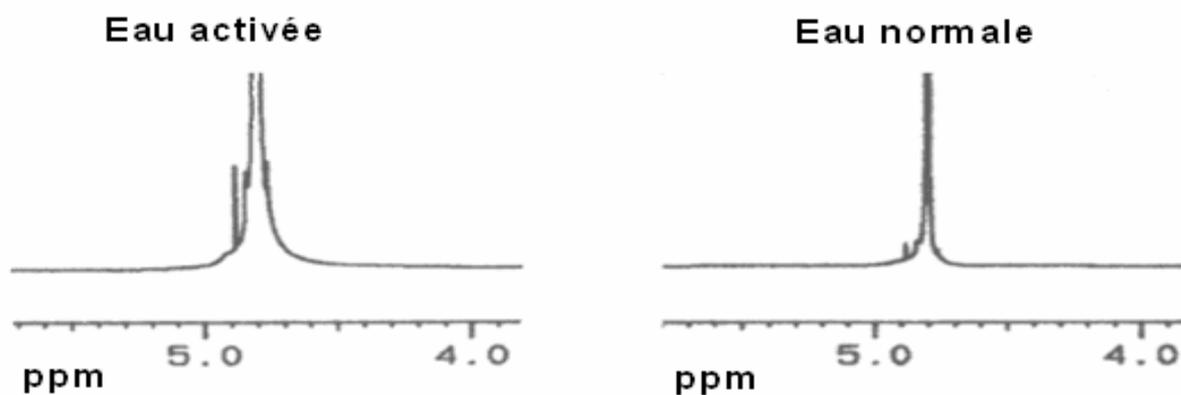


Figure 4.7 Test de résonance magnétique nucléaire. La largeur du pic du proton dans l'eau normale est 0,1 ppm et dans tous les trois types d'Eau Activée elle est 0,25 ppm. Ceci signifie une importante (2,5 fois) augmentation dans la largeur du pic du proton dans l'Eau Activée. L'augmentation de la largeur du pic du proton peut avoir lieu seulement comme une conséquence d'altération dans la forme et l'organisation de molécules d'eau dans l'Eau Activée. L'échantillon d'eau a été activé pour 30 min [147].

L'Analyste Bryan Burnett [147] réalisa des tests de Dispersion de Coloration Microscopique selon la méthodologie standard aux Meixa Tech Laboratories. Les six échantillons d'eau (3 pour le contrôle et 3 activés à partir de la même source) ont été gelés, grâce à l'injection d'azote liquide, et analysés ensuite dans une lumière polarisée. Les cristaux diffractent la lumière suivant la structure, l'épaisseur, et l'orientation vers la lumière incidente. Quand la source de la lumière est polarisée, la lumière sortante du cristal sera

divisée en longueurs d'onde limitées (couleurs). Pour compléter le processus de création d'images, un second polariseur, qui est entrecroisé avec le premier polariseur, est placé entre l'échantillon du cristal et la caméra. Les tests de Dispersion de Coloration (Figure 4.8) montraient des différences dans cette expérience:

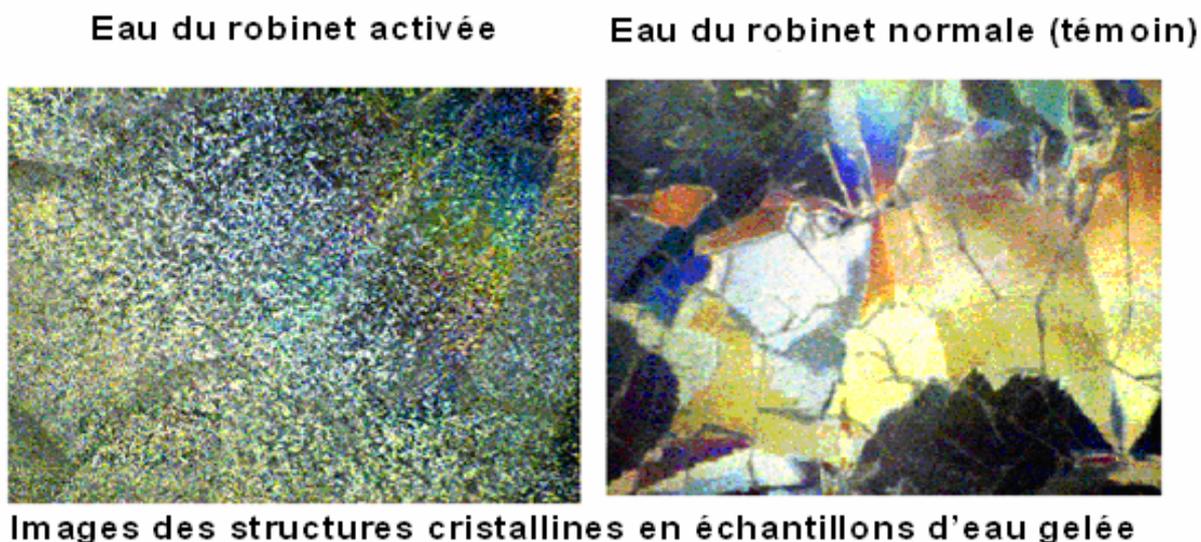


Figure 4.8 Microscopie de Dispersion de Coloration [147].

La structure cristalline de l'eau du robinet normale gelée, comparée avec l'eau du robinet activée montra fracturation poussée et formation cristalline chaotique. Ceci est probablement dû aux impuretés et structures moléculaires mal organisées dans l'eau du robinet qui interfèrent avec le processus de cristallisation. Les échantillons de l'Eau Activée montraient des formations cristallines bien organisées avec une forte tendance de l'axe du cristal d'être orienté dans une seule direction. Ceci est probablement une conséquence de l'état d'organisation moléculaire en domaine de l'eau Activée. Dans cette expérience l'Eau Activée généra des cristaux qui apparaissaient en structure cristalline hexagonale typique de glace. Ce fait illustre également que l'eau Activée possède moins d'impuretés après traitement que les échantillons d'eau du robinet de contrôle.

Les photographies à Voltage Élevé ont été prises par une caméra Polaroid selon la méthodologie standard de la Photographie à Voltage Élevé. Les photographies à Voltage Élevé montraient que l'Eau Activée démontre une quantité améliorée de l'Effet de Décharge de Corona – franges lumineuses qui apparaissent autour d'échantillons électriquement conducteurs d'eau (Figure 4.9). Le procédé physique d'émission froide d'électrons produit le phénomène de Décharge de Corona. De ce fait, l'émission d'électrons dans l'Eau Activée est plus intensive. Ceci signifie que le niveau d'énergie de molécules d'eau est plus élevé. Il est

raisonnable de supposer que l'activité de proton dans tous les types d'Eau Activée soit également élevée. Pas de substances étrangères n'ont été introduites dans l'eau durant le processus d'activation. Par conséquent, l'effet de Décharge de Corona amélioré peut avoir lieu seulement comme une conséquence de changements structuraux dans l'Eau Active.

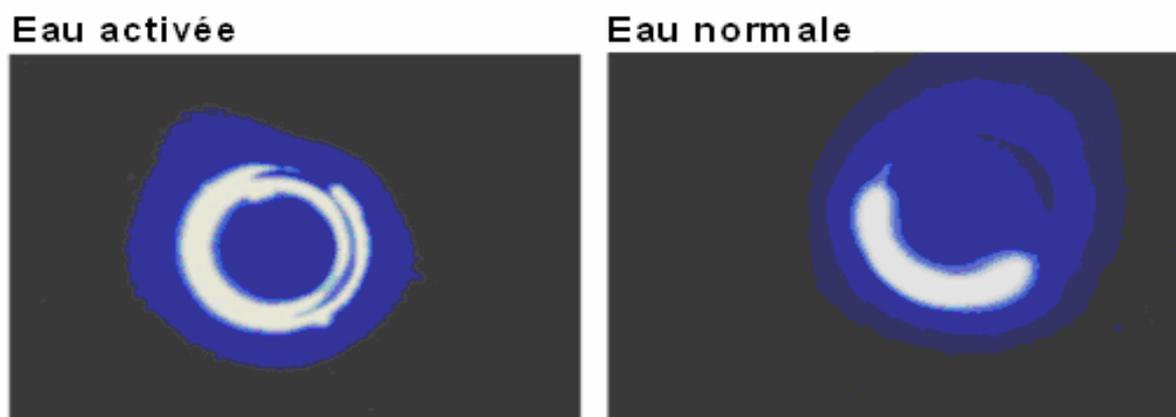


Figure 4.9 Test de Photographie à Voltage Élevé. L'échantillon d'eau a été activé pour 30 min [147].

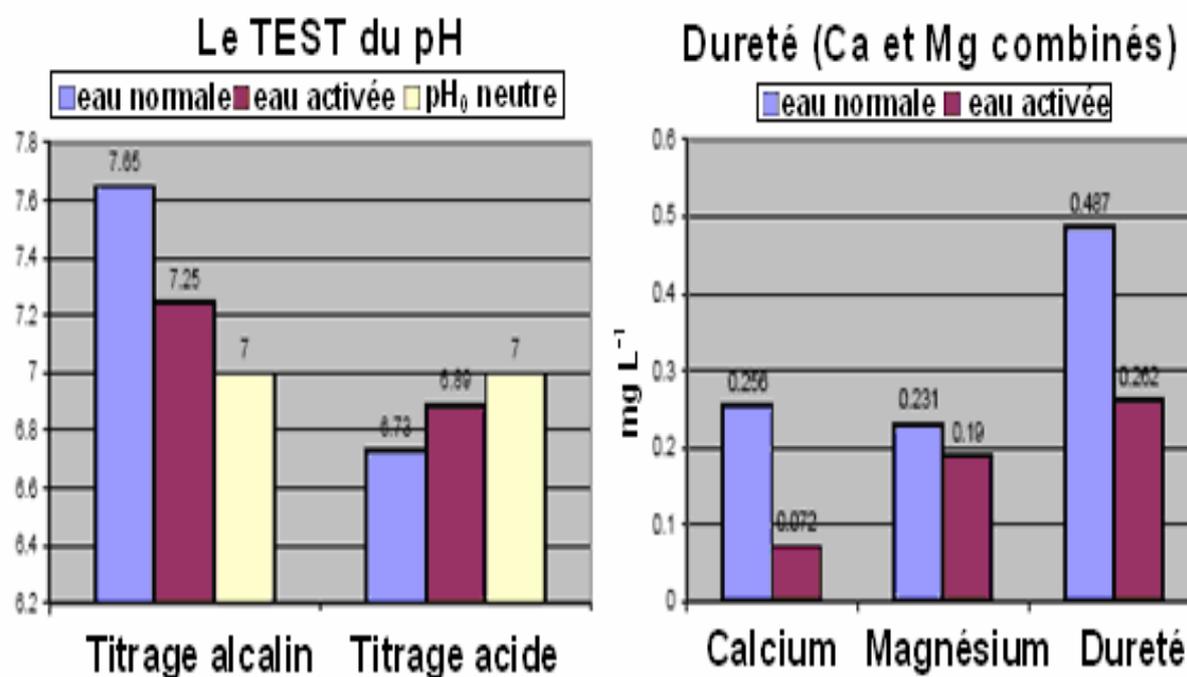


Figure 4.10 Le test du pH montre la tendance de l'Eau Activée d'équilibrer l'indice du pH à pH₀ = 7, réduisant à la fois l'alcalinité et l'acidité. Le test de dureté montre une importante réduction de Ca et Mg dans l'Eau Activée. Ainsi, ces tests supportent l'idée que radicaux libres (H⁺, OH⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺) se lient avec les structures moléculaires de l'Eau Activée éprouvées à grande distance qui contiennent de fortes liaisons hydrogène, plutôt que les structures à courte distance dans l'eau normale. L'échantillon d'eau a été activé pour 30 min [147].

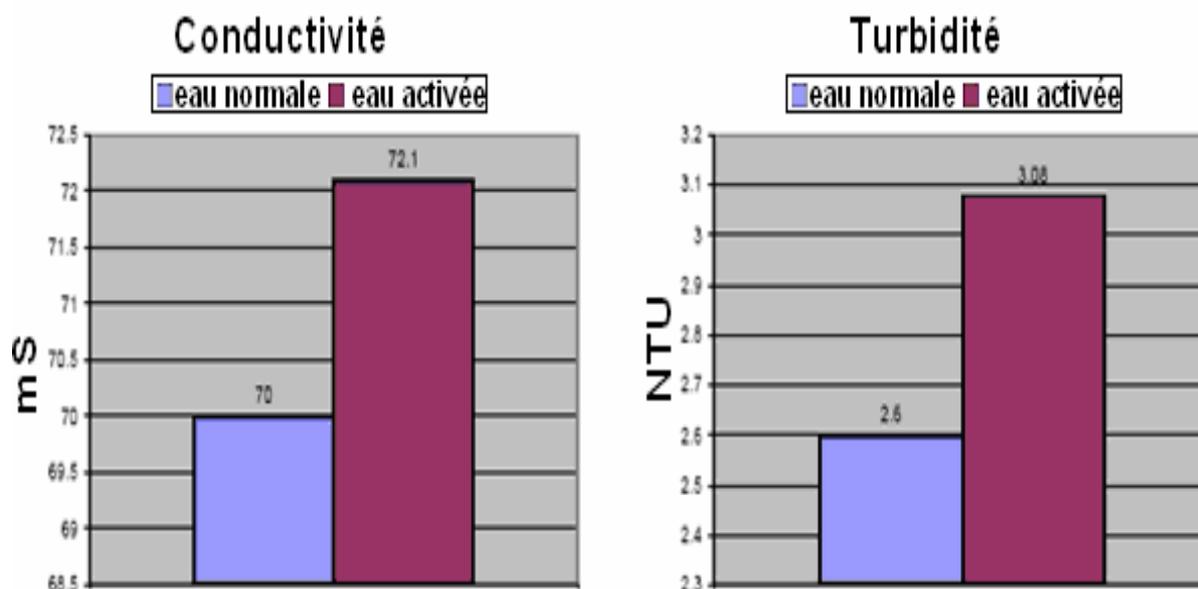


Figure 4.11 Le processus d'activation augmenta la turbidité et la conductivité de l'eau. Ces résultats confirment l'idée que le processus d'activation crée des structures moléculaires à longues distances dans l'eau. L'augmentation de la turbidité confirme l'idée que les radicaux libres se mettent en liaison avec les structures moléculaires à longues distances dans l'Eau Activée et forment un sédiment. L'échantillon d'eau a été activé pour 30 min [147].

Les avantages d'Eau Activée ont été confirmés par des travaux expérimentaux étendus. Les tests sur l'Eau Activée montre l'effet d'équilibrage du pH et diminution de la dureté de l'eau (Figure 4.10), augmentation de la conductivité électrique et turbidité (Figure 4.11), et réduction significative de nombre de bactéries (Figure 4.12). Ces résultats peuvent être en partie à cause de radicaux libres, tels que H^+ , OH^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} , qui vont se lier aux structures de l'Eau Activée s'observant à longue distance qui contiennent de plus fortes liaisons hydrogène, plutôt que les structures éprouvées à courte distance dans l'eau normale [147].

Des tests ont été réalisés au CAI Environmental Laboratory. Les échantillons de l'Eau Activée et eau normale à partir des mêmes sources ont été analysés en utilisant des méthodologies approuvées d'EPA ou autre ELPA [147]:

L'activation de 15 min d'échantillon d'eau alcaline changea le pH de 7,69 à 7,48, ce qui signifie la réduction de 30% d'alcalinité (la différence de l'indice de pH à partir de $pH_0 = 7,0$). Les 30 min d'activation montraient la réduction de 62% d'alcalinité ; le pH changea de 7,65 à 7,25. L'activation de 30 min d'échantillon d'eau acide changea le pH de 6,73 à 6,89 ce qui signifie que la réduction de 60% d'acidité. Il est important que ces tests montrent la tendance du processus d'activation d'équilibrer l'indice de pH à $pH_0 = 7,0$, réduisant à la fois acidité et alcalinité. Il est possible que ça se produise parce que les radicaux libres de H^+ et

OH⁻ dans l'Eau Activée se mettent en liaison avec les structures d'eau à longues distances qui ont de plus fortes liaisons hydrogène que les structures à courtes distances dans l'eau normale [147].

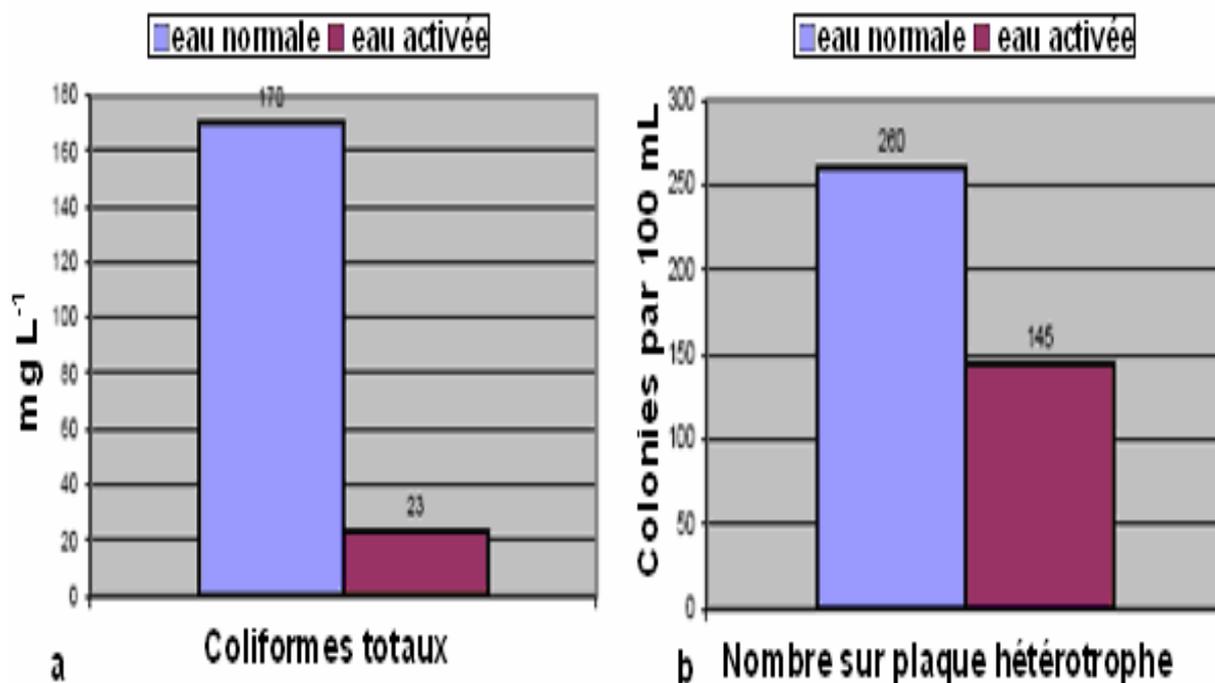


Figure 4.12 Tests microbiologiques. La quantité de coliformes totaux et colonies bactériennes diminuait significativement après le processus d'activation de l'eau. Les tests les uns et les autres prouvaient l'effet de stérilisation sur le processus d'activation de l'eau. (a) Test réalisé sur échantillons d'eau de pluie. L'échantillon d'eau a été activé pour 30 min. (b) Test réalisé sur échantillons d'eau de rivière. L'échantillon d'eau a été activé pour 15 min [147].

Dans l'eau activée pour 30 min la quantité de calcium diminua par 72%, le magnésium diminua par 18%. Comme une conséquence, la turbidité de l'eau (quantité combinée de calcium et magnésium) diminua par 45%. Ainsi ce test montra une importante diminution de radicaux libres dans l'Eau Activée. Ceci peut se produire parce que les radicaux libres de Ca²⁺ et Mg²⁺ sont en train de se lier avec les structures de l'Eau Activée éprouvées à longues distances qui ont de plus fortes liaisons hydrogène [147].

La conductivité de l'eau augmenta par 3% et la turbidité par 18% à l'intérieur de 30 min d'activation. Ces résultats confirment l'idée que le processus d'activation crée des structures moléculaires à longue distance dans l'eau. Les radicaux libres sont en train de se lier avec les structures moléculaires de l'Eau Activée et forment un sédiment qui augmente la turbidité de l'eau [147].

Le test microbiologique montra la diminution de 86% de coliformes totaux et fécaux dans l'eau de pluie activée pour 30 min. Le test de nombre de plaque hétérotrophe montra la diminution de 44% de colonies de bactéries dans l'eau de rivière activée pour 15 min. Ainsi la suppression de microorganismes dangereux par l'Eau Activée a été confirmée. Ces tests prouvaient l'effet de stérilisation du processus d'activation de l'eau [147].

La conductivité de l'eau augmenta par 3% et la turbidité par 18% à l'intérieur de 30 min d'activation. Ces résultats confirment l'idée que le processus d'activation crée des structures moléculaires à longue distance dans l'eau. Les radicaux libres sont en train de se lier avec les structures moléculaires de l'Eau Activée et forment un sédiment qui augmente la turbidité de l'eau [147].

Le test microbiologique montra la diminution de 86% de coliformes totaux et fécaux dans l'eau de pluie activée pour 30 min. Le test de nombre des hétérotrophes sur la plaque montra la diminution de 44% de colonies bactériennes dans l'eau de rivière activée pour 15%. Ainsi la suppression de microorganismes dangereux par Eau Activée a été confirmée. Ces tests prouvaient l'effet de stérilisation du processus d'activation de l'eau [147].

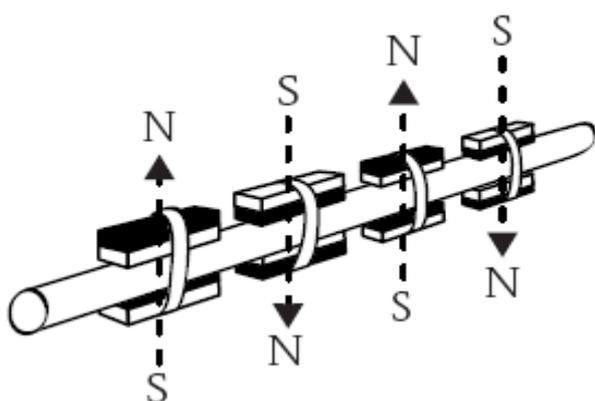
4.2.2 Antitartre et magnétisme

Tout au long de son cheminement à travers les couches géologiques de la nappe phréatique, l'eau de pluie se charge en sels minéraux indispensables à notre santé. Il en est un pourtant dont nous passerions volontiers: le carbonate de calcium, autrement dit le calcaire [142] !

En plus de lui donner un goût « terreux » peu agréable, les dégâts causés par le calcaire sont aussi nombreux qu'insidieux: entartrage des canalisations, des appareils ménagers, de la robinetterie, sans parler des problèmes de peau et de cheveux qu'il dessèche et ternit [142].

Les études d'effets de traitement par champ magnétique sur les systèmes dispersés et propriétés d'eau sont d'un intérêt croissant. Dans la recherche par Internet (utilisant google.com) sur le site web, 337 000 entrées sont trouvées sur « magnetic treatment », 141 000 entrées sur « magnetic water treatment », 90 200 entrées ont affaire à « magnetic scale treatment », et 3150 entrées sur « magnetic calcium carbonate treatment ». Plusieurs d'elles ont pour origine diverses compagnies offrant aimants pour la prévention ou traitement du tartre, et plutôt petit nombre des entrées a affaire à des articles sur études fondamentales d'effets magnétiques sur propriétés des systèmes étudiés [148].

Les dépôts de tartre par eaux naturelles conduisent souvent à de nombreux problèmes techniques et économiques dans les usines industrielles et équipements domestiques par blocage de l'écoulement d'eau dans les conduites ou limitation de transfert de chaleur dans les échangeurs de chaleur. Dès le début du 20^{ème} siècle, différents traitements chimiques ou physiques ont été proposés pour diminuer l'entartrage. Étant donné que l'usage d'inhibiteurs d'entartrage modifie la composition de l'eau, ils devaient être évités pour la distribution d'eau potable [149]. Par conséquent, les traitements physiques peuvent être utilisés parce qu'ils ne changent pas la potabilité de l'eau. En particulier, les traitements magnétiques ont attiré beaucoup d'attention pour plus de 100 ans [150]. Le premier brevet a été enregistré en Belgique par Vermeiren (1958) en 1945. Comme ça a été rapporté par Hibben (1973) [151] pour l'Armée des États-Unis, en 1973, de forts électroaimants dans des systèmes d'eau à température élevée ont été utilisés avec de bons effets économiques dans l'ex-Union Soviétique [151]. Aujourd'hui, plusieurs appareils de traitement magnétique d'eau de différentes configurations et capacités sont disponibles sur le marché Européen, tels que Perma-Solvent (Stuttgart), Magneta (Baden Wurtemberg), Wibro (Rahden), Eibl (Nürnberg), SKW (Freiderichsdorf), et autres [151]. Cependant, leur efficacité est encore une question controversée comme montrée par un article de Baker et Judd (1996) [150] et les références y citées. De récentes expériences de Laboratoire bien conduites ont montré que quelques appareils magnétiques fonctionnent bien par choix de bonnes conditions de travail comme montrés durant le meeting MAG 3 (1999) [150]. Il doit être noté que quelques sites web donnent d'abondantes références liées au conditionnement magnétique de fluide [150].



Le calcaire en traversant très rapidement des champs magnétiques alternés cristallise dans l'eau et non aux parois des canalisations: il s'évacue en boue fine.

Là encore, les aimants représentent une solution efficace, rapide et simple à mettre en œuvre: en fixant des blocs magnétiques sur le tuyau d'arrivée générale d'eau. Ils produisent alors des microcourants qui modifient la polarisation des particules de calcaire en suspension dans l'eau. Cette cristallisation les transforme en fine boue qui « n'accroche » pas aux parois des tuyaux mais s'évacue naturellement au fil de l'eau [142].

Les résultats sont immédiats: cette eau purifiée idéale à consommer assure aussi une cuisson saine des légumes, elle prolonge la durée de vie des canalisations et de vos appareils ménagers, permet une économie de détergents, elle respecte les peaux sensibles pendant la toilette et garantit la brillance des cheveux à chaque rinçage [142]!

En général, les gens sont d'accord sur le fait que traitement magnétique conduit à la formation de particules de carbonate de calcium dans la masse de l'eau entartrante, qui ne peuvent pas précipiter sur les parois des conduites de distribution et autres équipements [149]. Ces particules sont entraînées plus loin par l'écoulement d'eau et peuvent être éliminées par élimination ou filtration de la boue calcaire résultante. Barrett et Parsons (1998) [150] ont attribué son effet à la formation de particules de CaCO_3 par suppression de nucléation (*production de germes*) et accélération de croissance cristalline. D'autres auteurs ont annoncé, sur la base de mesures de turbidité de l'eau traitée, que nucléation homogène a été augmentée donnant des cristaux résultants plus grands en nombre avec de plus petites tailles. Ferreux (1992) [150] a proposé qu'un terme magnétique ait été impliqué dans l'énergie d'activation, qui permet au rayon critique de nucléation d'être diminué. D'un point de vue microscopique, le champ magnétique a été montré influencer significativement le potentiel Zêta et distribution de taille des particules formées en solution [150].

Concernant les possibles mécanismes, certains auteurs ont invoqué des processus magnétohydrodynamiques pour expliquer l'action du champ magnétique sur entartrage, c'est-à-dire quelques processus basés sur le produit $\vec{E} \times \vec{v}$ où \vec{E} et \vec{v} sont l'induction magnétique et la vitesse d'écoulement, respectivement. Ceci devrait expliquer pourquoi l'effet augmente avec \vec{E} et \vec{v} , au moins à une certaine grandeur, et que l'effet est maximal quand \vec{E} et \vec{v} sont perpendiculaires [150]. En d'autres termes, il s'agit de la force de Lorentz $\vec{f} = q\vec{v} \wedge \vec{E}$ exercée soit sur ions soit sur particules solides chargées en mouvement [143]. Le champ magnétique devrait être capable de perturber la double couche ionique entourant les particules colloïdales et leur potentiel Zêta [143].

Plusieurs auteurs ont insisté sur différents paramètres y compris température, pH, force et direction du champ appliqué, et les impuretés présentes dans l'eau du robinet, qui peuvent influencer l'efficacité de traitement d'eau avec un champ magnétique [152]. Kobe et al. (2003) [153] affirmaient que le régime turbulent de l'écoulement d'eau améliore l'efficacité du traitement. Ceci est dû au transfert d'énergie à partir de l'écoulement turbulent vers le champ magnétique, qui est amplifié proportionnellement au changement de l'énergie cinétique de l'écoulement.

Dans leur récent article, Kney et Parsons (2006) [154] résument la connaissance sur le traitement antitartre magnétique en disant qu'il y'a deux théories développées pour expliquer les effets du champ magnétique sur la précipitation de carbonate de calcium, c'est-à-dire, (1) un effet direct sur ions dissous et (2) un effet magnétique sur particules [154].

La première théorie suppose un effet direct sur les ions dissous. Des exemples de réponse ionique à un champ magnétique ont été rapportés par Higashitani et al. (1993) [154] qui examinaient les caractéristiques de cristaux de carbonate de calcium formés après mélange de solutions de chlorure de calcium et carbonate de sodium traitées magnétiquement et filtrées en repos. À une densité de champ magnétique plus grande que 0,3 T et temps de pose plus longs que 10 min, il a été trouvé que la nucléation de carbonate de calcium a été supprimée et la taille de particule a été augmentée. Higashitani et al. (1993) [154] attribuent l'effet principalement à la pose magnétique de la solution de carbonate de sodium avant mélange. Un apparent effet de mémoire durant jusqu'à 120 h a été également noté. À l'opposé, Madsen (1995) [154], étudiant également la précipitation de sels inorganiques sous l'influence de champs magnétiques, observait que la taille moyenne du cristal de carbonate de calcium a été *réduite* quand une solution statique de l'un et l'autre carbonate de sodium et chlorure de calcium a été placée dans un champ magnétique de 0,27 T. Wang et al. (1997) [154], utilisant des mesures de turbidité, observaient une plus rapide précipitation (c'est-à-dire, une plus rapide vitesse de cristallisation) et de plus *petits* cristaux de carbonate de calcium dans la présence de champ magnétique de jusqu'à 0,8 T. Madsen (1995) [154] concluait que la taille réduite du cristal signifiait que plus de noyaux ont été formés comme étant la conséquence de plus rapide transfert de proton à partir d'ions bicarbonate vers l'eau, provoqué par influences de champ magnétique sur spin de proton [154].

Le second mécanisme suppose un effet magnétique sur particules présentes dans l'eau plutôt que sur ions dissous et, en plus, que changements dans la charge de surface de particules influencent la vitesse de nucléation et précipitation de carbonate de calcium. Higashitani et Oshitani (1996) [154] examinaient l'effet de champs magnétiques sur la stabilité de particules colloïdales non magnétiques, et proposaient que la stabilité colloïdale soit influencée par champs magnétiques à travers altération de la structure de molécules d'eau et ions soit adsorbés sur la surface de particule, soit dans le milieu. Des expériences avec solutions d'hématite statiques ont montré que particules dans la solution s'alignent perpendiculairement à la direction de champs appliqués ou géomagnétiques. Une preuve de l'alignement a été présentée sous forme photographique, mais d'autres auteurs ont également montré des changements en conductivité et réponse diélectrique. Une amélioration de

coagulation par alignement de particule a été considérée par Wang et al. (1994) [154], qui démontraient un taux d'agrégation augmenté, comme déterminé par poids de sédiment, à partir de traitement d'une solution statique avec champs magnétiques. Si l'alignement de particules magnétiques dans une solution d'hématite est suffisamment fort dans une solution en écoulement pour améliorer agrégation subséquente est un sujet de discussion. Tombacz et al. (1991) [154] ont testé à la fois des systèmes en écoulement et statiques, et concluaient que seulement dans un système en écoulement l'effet magnétique a été observé. Cependant, les systèmes en écoulement sont également l'objet de cisaillement, qui a le potentiel de réduire agrégation suivant la turbulence de l'écoulement, c'est-à-dire, le nombre de Reynolds [154].

Holysz et al. (2003) [155] concluaient que le champ magnétique affecte les propriétés de la solution de carbonate de calcium. L'effet apparaît dans tension de surface abaissée de la solution et propriétés changées du carbonate de calcium précipité. L'effet de mémoire existe après l'élimination du champ et dure jusqu'à 4 h, durant lesquelles le potentiel Zêta du calcium précipité change approchant la valeur de l'échantillon non traité magnétiquement. L'effet n'est pas une fonction linéaire du temps de même qu'il dépend de la manière avec laquelle le champ magnétique est appliqué [155].

4.3 Conclusion

L'application du magnétisme au traitement de l'eau ouvre de larges perspectives pour l'amélioration de la qualité du traitement lui-même ainsi que la qualité de l'eau produite. Cependant, l'application doit être bien conçue pour un type donné d'eau à traiter.

CHAPITRE 5

ÉLECTROCOAGULATION DE SOLUTION D'ACIDE HUMIQUE EN MODE DISCONTINU UTILISANT DES ÉLECTRODES EN ALUMINIUM. APPLICATION À L'EAU DU BARRAGE GHRIB

5.1 Electrocoagulation de solution d'acide humique en mode discontinu utilisant des électrodes en aluminium

5.1.1 Introduction

Ce chapitre est compris dans une étude globale concernant faisabilité d'électrocoagulation (EC) comme procédé de traitement des eaux. Ainsi, l'acide humique (AH) en solution synthétique est électrocoagulé pour définir les conditions optimales de son élimination et comprendre mécanismes impliqués et phénomènes électrochimiques.

5.1.2 Matériels et méthodes

5.1.2.1 Procédure expérimentale

L'AH utilisé est un produit commercialisé par Acros Organics Company (Etats-Unis). Ce produit est comme une poudre marron. Une solution concentrée à 1 g L^{-1} est préparée par dissolution de 1 g d'AH dans 62,5 mL de NaOH (2N) dans une fiole de 1 L et complétée par la suite à 1 L avec de l'eau distillée. La solution est soumise à une agitation magnétique durant 48 heures et conservée alors à 4°C dans l'absence de lumière. À partir de cette solution, des solutions diluées (10 mg L^{-1} , $Ab_i = 0,286$) sont préparées pour les tests d'EC.

Les tests d'EC ont été réalisés en utilisant un équipement composé de deux électrodes en aluminium commercialisé. Les électrodes sont de mêmes dimensions et plongées dans un bécher de 500 mL de volume et 8 cm de diamètre. Pour chaque électrode, la surface immergée (active) est 18 cm^2 ($2 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$) et la distance d entre elles est variable de 2,5 à 5,5 cm. Les électrodes sont branchées à une alimentation en courant continu (Stell Trafo) avec 30 V de tension maximale et 10 A d'intensité maximale. Le voltage appliqué E (V) et l'intensité du courant I (A) (la densité de courant i (exprimée en A m^{-2}) est calculée en tant que le rapport de l'intensité du courant I (A) sur la surface active qui est 18 cm^2) sont mesurés par un voltmètre et un ampèremètre branchés en parallèle et en série respectivement. Avant chaque test d'EC et afin d'éviter toute interférence, les électrodes (en aluminium) sont préparées comme suit:

- 1 - rincer avec de l'eau distillée,
- 2 – nettoyer dans une solution d'hydroxyde de sodium (10%),
- 3 - rincer avec de l'eau distillée.

Les électrodes sont ensuite séchées avec papier absorbant et pesées (A_m et C_m sont leurs masses, respectivement). Après remplissage de solution à traiter dans le réacteur, le pH est ajusté à sa valeur initiale sélectionnée utilisant des solutions de H_2SO_4 ou $NaOH$ (2N). Les électrodes sont plongées dans le réacteur et fixées avant leur connexion à l'alimentation. Quand le courant est appliqué, l'agitation magnétique est lancée à 300 tpm durant 4 min et maintenue constante ensuite à 120 tpm jusqu'à la fin de l'expérience. Après 30 min de décantation, un échantillon de 50 mL est prélevé de la solution décantée par pipetage. Les mesures de pH et conductivité sont immédiatement faites. Avant la mesure d'absorbance UV à 254 nm, le pH est ajusté à 12. Finalement, les électrodes sont encore séchées et pesées. Tous les produits chimiques utilisés sont de degré analytique.

5.1.2.2 Techniques analytiques

Les analyses effectuées concernent la turbidité en NTU (turbidimètre Turb 550 (wtw)), la conductivité en $\mu S\ cm^{-1}$ à 25°C (conductivimètre EC215 Hanna Instruments), et le pH (pH-mètre Inolab pH level 1). L'absorbance UV à 254 nm d'AH contenue dans la solution synthétique est mesurée en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu 1601 avec une cellule de 1 cm en quartz. Le pH des solutions est ajusté à 12 avant la mesure d'absorbance pour améliorer l'absorbance d'AH.

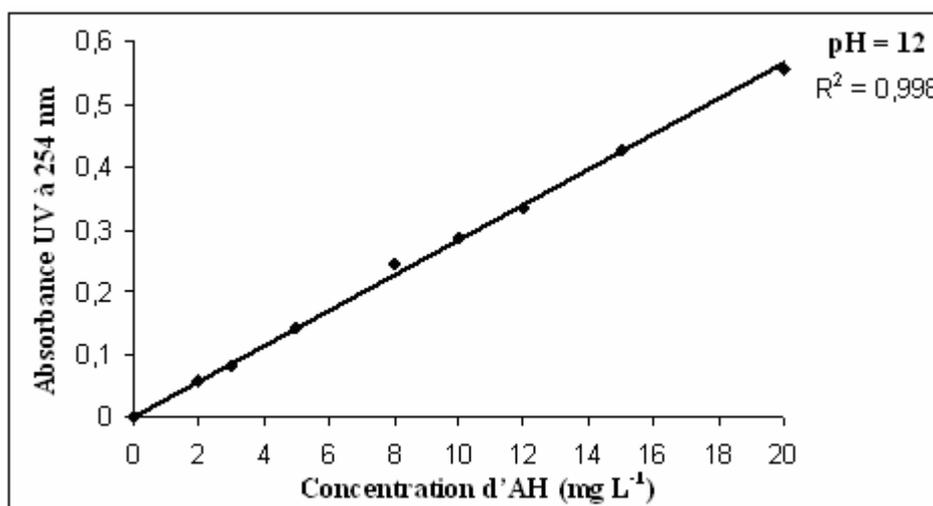


Figure 5.1 Courbe d'étalonnage exprimant absorbance UV à 254 nm à pH 12 comme une fonction de concentration d'AH.

La réduction de l'AH R (en %) est calculée en utilisant la relation suivante:

$$R(\%) = (Ab_i - Ab_f)/(Ab_i) \times 100 \quad (5.1)$$

Où Ab_i et Ab_f sont absorbance initiale et finale, respectivement. La droite d'étalonnage exprimant absorbance UV à pH 12 en fonction de concentration d'AH est établie dans la gamme 0 – 20 mg L⁻¹ (Figure 5.1). Cette droite montre bien que l'absorbance UV est une méthode précise de mesure de la concentration d'AH.

5.1.3 Résultats et discussions

L'objet de ces expériences est d'étudier l'influence de certains paramètres sur la réduction d'AH par EC à une concentration fixée de 10 mg L⁻¹ tels que pH, distance inter électrode, durée et densité de courant. Pour ce faire, et afin d'examiner l'influence d'un paramètre, on fait varier celui-ci pendant l'expérience et tous les autres sont maintenus constants.

5.1.3.1 Observations préliminaires

Durant les tests d'EC, les observations suivantes sont notées: des bulles d'hydrogène et oxygène sont produites à la cathode et anode respectivement, et la masse de l'anode A_m et la masse de la cathode C_m sont l'une et l'autre diminuées comme montrées aux Tableaux 5.1 à 4.

Tableau 5.1 Effet du pH sur l'EC de solution d'AH (10 mg L⁻¹, $Ab_i = 0,286$) pour $i = 16,6$ A m⁻² ($t_{EC} = 30$ min, $d = 2,5$ cm).

État initial				État final				
pH	C (μS cm ⁻¹)	A_m (g)	C_m (g)	pH	C (μS cm ⁻¹)	A_m (g)	C_m (g)	Ab_f
4	165	14,3595	13,0236	6,61	158	14,3567	13,0175	0,089 (68,88%)
5	156	13,3353	12,7901	6,74	140	13,3328	12,7846	0,091 (68,18%)
6	150	13,3386	12,7965	7,52	140	13,3360	12,7906	0,088 (69,23%)
7	151	13,3418	12,8024	8,06	140	13,3389	12,7974	0,080 (72,03%)
8	156	13,3169	12,7724	8,26	149	13,3145	12,7657	0,095 (66,78%)
9	158	14,3558	13,0169	8,44	143	14,3537	13,0114	0,096 (66,43%)

Tableau 5.2 Effet de la distance inter électrode sur l'EC de solution d'AH (10 mg L⁻¹, $Ab_i = 0,286$) pour pH 7, $i = 16,6$ A m⁻², et $t_{EC} = 30$ min.

État initial				État final				
d (cm)	C (μS cm ⁻¹)	A_m (g)	C_m (g)	pH	C (μS cm ⁻¹)	A_m (g)	C_m (g)	Ab_f
2.5	151	13,3418	12,8024	8,06	140	13,3389	12,7974	0,080 (72,03%)
3.5	188	14,0280	12,5940	7,52	184	14,0185	12,5832	0,101 (64,69%)
4.5	177	14,0353	12,6059	8,08	174	14,0289	12,5955	0,120 (58,04%)
5.5	165	14,0580	12,6245	7,88	159	14,0523	12,6150	0,153 (46,50%)

Tableau 5.3 Effet de la densité de courant sur l'EC de solution d'AH (10 mg L⁻¹, Ab_i = 0,286) pour pH 7, d = 2,5 cm et t_{EC} = 30 min.

État initial		État final						
<i>i</i> (A m ⁻²)	<i>C</i> (μS cm ⁻¹)	<i>A_m</i> (g)	<i>C_m</i> (g)	<i>pH</i>	<i>C</i> (μS cm ⁻¹)	<i>A_m</i> (g)	<i>C_m</i> (g)	<i>Ab_f</i>
5,50	150	14,2726	12,8950	8,63	145	14,2661	12,8895	0,090 (68,53%)
11,1	146	14,3140	12,9530	7,73	137	14,3117	12,9469	0,085 (70,28%)
16,6	151	13,3418	12,8024	8,06	140	14,0185	12,5832	0,080 (72,03%)
22,2	139	14,3039	12,9340	8,59	136	14,2955	12,9227	0,078 (72,73%)
27,7	143	14,2940	12,9230	8,82	139	14,2831	12,9101	0,077 (73,08%)
33,3	133	14,2819	12,9100	9,20	125	14,2727	12,8956	0,074 (74,13%)

Tableau 5.4 Effet du temps sur l'EC de solution d'AH (10 mg L⁻¹, Ab_i = 0,286) pour pH 7, d = 2,5 cm et *i* = 33,3 A m⁻².

État initial		État final						
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (μS cm ⁻¹)	<i>A_m</i> (g)	<i>C_m</i> (g)	<i>pH</i>	<i>C</i> (μS cm ⁻¹)	<i>A_m</i> (g)	<i>C_m</i> (g)	<i>Ab_f</i>
5	154	13,1880	12,6650	8,48	140	13,1760	12,5950	0,261 (08,74%)
10	121	13,1755	12,5747	8,97	120	13,1706	12,5693	0,152 (46,85%)
15	121	13,9453	12,4928	9,25	117	13,9403	12,4851	0,124 (56,64%)
20	124	13,1841	12,5804	9,07	120	13,1766	12,5754	0,104 (63,63%)
25	189	13,9386	12,4845	9,22	184	13,9217	12,4713	0,096 (66,43%)
30	133	14,2819	12,9100	9,20	125	14,2727	12,8956	0,074 (74,13%)
35	154	13,9266	12,4703	9,70	140	13,9163	12,4523	0,073 (74,47%)
40	185	13,1553	12,5537	9,76	159	13,1385	12,5332	0,073 (74,47%)
45	185	13,9675	12,5185	9,70	135	13,9465	12,4932	0,072 (74,82%)
50	170	13,2036	12,6110	9,85	122	13,1852	12,5860	0,072 (74,82%)

Pour expliquer ces observations, le mécanisme suivant, à pH 7 (qui est prouvé optimal (Tableau 5.1)), peut être proposé:

Anode:



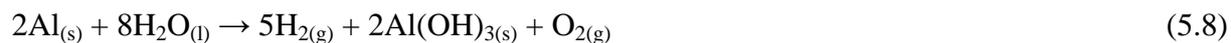
Solution:



Cathode:



Total:



La dissolution de l'aluminium à l'anode (réaction (5.2)) et cathode (réaction (5.7)) produit $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{4}^{-}_{(aq)}$ respectivement. D'autre part, $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ neutralise les macromolécules humiques négatives pour constituer des colloïdes neutres et contribuer avec $\text{Al}(\text{OH})_{4}^{-}_{(aq)}$ à produire des floccs blancs-gris ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$) selon les réactions (5.4) et (5.5)). Ces floccs adsorbent les macromolécules humiques durant leur montée par fixation sur bulles d'hydrogène et oxygène vers la surface de la solution constituant une couche de mousse marron [137] (Figures 5.2 et 3).

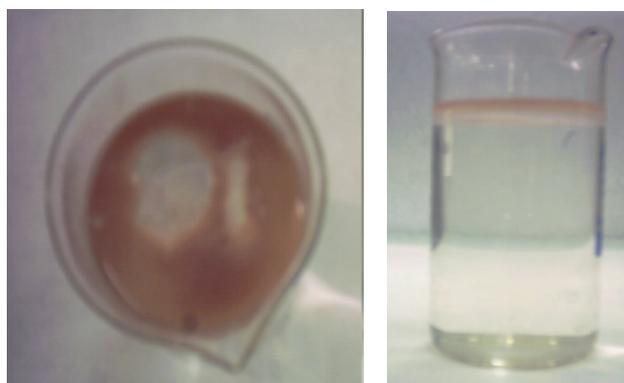


Photo (a)

Photo (b)

Figure 5.2 Mousse à la surface après test d'EC (photo (a): vue de dessus, photo (b): vue de face).

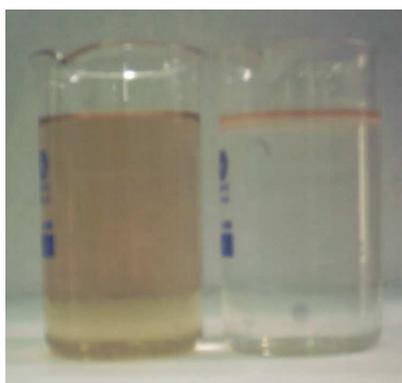


Figure 5.3 État initial et état final de solution d'AH avant et après test d'EC aux conditions optimales ($i = 33,3 \text{ A m}^{-2}$, $\text{pH } 7$, $t_{EC} = 30 \text{ min}$, $d = 2,5 \text{ cm}$).

Ce mécanisme prend en considération la dissolution cathodique d'aluminium (réaction (5.7)) qui a été observée également par plusieurs auteurs [157-159].

5.1.3.2 Effet du pH

Il est bien connu que le pH est significatif à la fois dans la formation d'espèces d'aluminium et configuration de macromolécules humiques, alors son effet sur l'EC de l'AH est étudié. Le pH initial varie de 4 à 9 et tous les autres paramètres sont maintenus constants pour $i = 16,6 \text{ A m}^{-2}$ et $d = 2,5 \text{ cm}$ durant 30 min. Les résultats obtenus (Tableau 5.1) montrent que le pH optimal pour l'EC de l'AH est proche de 7 (72%). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'élimination d'AH est par neutralisation de charge et adsorption:

- Pour $\text{pH} < 5$, la neutralisation de charge prédomine ; ceci est attribué à la présence d'espèces cationiques d'aluminium telles que Al^{3+} (réaction (5.2)), $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ [43].
- Pour pH compris entre 5 et 7, l'adsorption prédomine ; ceci est attribué à la formation d'hydroxyde d'aluminium (réactions (5.4) et (5.5)). Plusieurs auteurs ont montré à cette gamme de pH, que l'EC est plus efficace [160, 161].
- Pour $\text{pH} > 7$, la déprotonation d'AH augmente sa charge négative [162] et sa dissolution (la solution d'AH n'est-elle pas préparée en condition alcaline et le pH n'est-il pas ajusté à 12 avant la mesure d'absorbance UV), et d'autre part la présence d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) limite l'adsorption.

5.1.3.3 Effet de distance inter électrode et densité de courant

La distance inter électrode varie de 2,5 à 5,5 cm pour pH 7 et $i = 16,6 \text{ A m}^{-2}$ durant 30 min. Les résultats obtenus (Tableau 5.2) montrent que quand la distance inter électrode augmente, la réduction d'AH diminue indiquant l'importance du champ électrique en neutralisation de charge et collision de bulles de gaz avec les floes formés.

La densité de courant varie de 5,5 à 33,3 A m^{-2} pour pH 7 et $d = 2,5 \text{ cm}$ durant 30 min. Les résultats obtenus (Tableau 5.3) montrent que quand la densité de courant augmente, la réduction d'AH augmente indiquant l'importance de la neutralisation de charge.

5.1.3.4 Effet de durée de traitement

La durée du traitement varie de 5 à 50 min pour pH 7 et $d = 2,5 \text{ cm}$. Les résultats obtenus (Tableau 5.4) montrent que la réduction d'AH augmente avec la durée jusqu'à 30 min et elle devient presque constante (74%). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Holt et al. [138].

D'autre part, la réduction d'AH par EC est plus élevée comparativement à la coagulation chimique dont le rendement ne dépasse pas 60% dans la plupart des cas [128].

5.1.4 Conclusion

Les tests réalisés en batch montrent que le procédé d'EC est nettement plus efficace pour élimination d'AH par rapport à la coagulation chimique ; en effet, le gain en termes d'efficacité est de l'ordre de 14%. Les cations (Al^{3+}) formés *in situ* neutralisent les macromolécules humiques et contribuent avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) à la formation d'hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$ (s)) qui adsorbent la MO à pH optimal 7. La densité de courant est l'un des facteurs les plus significatifs en élimination d'AH par EC.

5.2 Application à l'eau du Barrage Ghrib

5.2.1 Introduction

En Algérie, les ressources en eau sont limitées et l'alimentation en eau potable est réalisée généralement à partir d'eaux de surfaces. L'eau de surface contient un mélange de matières diverses et variées dont les inconvénients et toxicité imposent leur élimination. Cette élimination est faite, depuis longtemps, par une série de procédés (coagulation/floculation, décantation, filtration et désinfection) exigeant une aire de terrain considérable et approvisionnement continu en produits chimiques dont les résidus finaux en eau potable provoquent de sérieux problèmes de santé. En effet, durant la coagulation/floculation, des agents coagulants (sels d'aluminium) et floculants (polyélectrolytes organiques) sont injectés dans la filière de traitement afin de produire de plus larges agrégats pouvant être décantés [163-165]. La désinfection est faite par ajout d'hypochlorite de sodium conduisant à la formation de composés toxiques [1, 112, 164-167]. Une méthode plus profitable pour traitement d'eau est requise [1, 168-170].

En eau de surface, la pollution dissoute (ions, molécules et macromolécules) ou non dissoute (colloïdes organiques et inorganiques) est électriquement chargée. Cette charge est négative pour AH [157, 171], bactéries et virus [172, 173]. Ces polluants sont, par conséquent, efficacement séparés par traitement électrochimique d'eau [137, 174].

Il a été rapporté que le traitement électrochimique peut détruire une large gamme de microorganismes de virus via bactéries et algues vers de plus larges espèces telles qu'*Euglena* [167]. Il a le potentiel d'être développé comme une alternative robuste, rentable et bienveillante de l'environnement [167]. Durant le traitement électrochimique, l'eau est contrainte à passer à travers un dispositif équipé d'électrodes sur lesquelles le courant électrique est chargé. Des espèces d'oxygène réactives, telles que les radicaux $\bullet\text{OH}^-$ et $\text{O}_2\bullet^-$, sont supposées endommager la membrane cellulaire. La perte de perméabilité membranaire conduit au gonflement et rupture des cellules [167].

Comme un cas de traitement électrochimique, le procédé d'EC consiste à générer dans l'eau des cations métalliques par électrodissolution d'anodes solubles (*e.g.* en fer) [137, 174]. Les cations formés déstabilisent les particules finement divisées par neutralisation de charge et conduisent près de l'anode aux formes hydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$) qui adsorbent matière dissoute par constitution de larges et stables floccs contenant moins d'eau liée [163]. Il a été démontré [175, 176] que $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ ait des propriétés alcalines et une très large capacité d'adsorption 100 fois plus importante que $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ chimique. Les floccs peuvent être séparés par flottation (transport vers la surface par fixation sur les bulles de $\text{H}_{2(g)}$ produites à la cathode), décantation, ou filtration [43, 138, 164, 175, 177].

L'efficacité d'EC a été prouvée pour différentes eaux et solutions [157, 159, 178]. La faisabilité de traitement d'eau par EC en discontinu de l'eau brute du Barrage Ghrib (Ain Defla) a été étudiée. Pour cet objectif, des tests d'EC ont été réalisés sur des échantillons d'eau brute.

5.2.2 Matériels et méthodes

5.2.2.1 Procédure expérimentale

Les tests d'EC ont été réalisés utilisant un autre dispositif composé de deux électrodes en acier ordinaire (99,8%: fer et 0,2%: carbone). Les électrodes sont de mêmes dimensions et plongées dans un récipient de 4 L. Pour chaque électrode, la surface (active) immergée S est $56,64 \text{ cm}^2$ ($S = 4,8 \text{ cm} \times 11,8 \text{ cm}$) et la distance les séparant est variable de 2 à 10 cm. Les électrodes sont branchées à une alimentation en courant continu (Enyl 1 Elektrolyser) avec 15 V comme tension maximale et 10 A comme intensité maximale. Le voltage appliqué E (V) et l'intensité du courant I (A) (la densité de courant i (exprimée en A m^{-2}) est calculée en tant que le rapport de l'intensité du courant I (A) sur la surface active qui est $56,64 \text{ cm}^2$) sont mesurés par un voltmètre et un ampèremètre branchés en parallèle et en série respectivement.

Afin de montrer seulement l'efficacité d'EC, aucune agitation n'a été appliquée. Le mouvement électrophorétique et la légère turbulence, qui est produite par l'ascension de bulles de $\text{H}_{2(g)}$ vers la surface, sont préférés seuls. La migration électrochimique, qui est créée par le champ électrique entre anode et cathode, constitue le principal mode de diffusion d'espèces chargées dans l'eau. En plus, aucun produit chimique n'a été ajouté à l'eau brute ni pour ajuster le pH ni pour accélérer le processus. D'autre part, les échantillons d'eau après EC sont soumis à une décantation durant 30 min avant pipetage et filtration sur Buchner (entonnoir avec verre fritté ($0,45 \mu\text{m}$) et pompe à vide) pour leurs analyses.

Afin d'éviter n'importe quelle interférence, les électrodes (en acier ordinaire) sont préparées avant chaque test d'EC comme suit:

- 1 - dégraisser avec une solution composée de: NaOH: 25 g, Na₂CO₃: 25 g, K₂CO₃: 25 g, eau distillée: q.s.p. 1000 mL,
- 2 - rincer avec de l'eau distillée et décaper avec papier abrasif,
- 3 - nettoyer dans une solution de H₂SO₄ à 20% à 40°C durant 5 min,
- 4 - rincer avec de l'eau distillée.

Tous les produits chimiques utilisés sont de grade analytique.

5.2.2.2 Techniques analytiques

Les analyses fréquemment effectuées concernent la turbidité en NTU (turbidimètre 2100N Hach), la conductivité en mS cm⁻¹ à 25°C (conductivimètre EC215 Hanna Instruments), et le pH (pH-mètre CG820 Schott Geräte).

Tableau 5.5 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau de Barrage Ghrib brute et traitée par EC aux conditions optimales et leurs normes acceptées par l'ADE (proches des normes de l'OMS, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction).

Paramètres	Eau brute	Eau après EC	Normes acceptées
Turbidité (NTU)	5,3	1,7 (67,92%)	<5
pH	8	8,5	6,5 to 8,5
Température (°C)	17,9	20	/
Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25°C	2,7	1,9 (29,62%)	3,10
Coliformes totaux	Indénombrables	0	<10/100mL
Coliformes fécaux	21	0	0/100mL
<i>Streptocoques</i>	84	0	0/100mL
Sulfates (mg L ⁻¹)	200	142,67	<400
Ammonium (mg L ⁻¹)	0,0	0	<0,5
Phosphates (mg L ⁻¹)	0,0	0	<0,5
Nitrates (mg L ⁻¹)	0,0	0	<50
Fer (mg L ⁻¹)	0,0	0,3	<0,3
Oxydabilité au KMnO ₄ (mg L ⁻¹)	7,9	5,1	<3
DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	9,6	7,8	3
Résidu sec (mg L ⁻¹)	1482	1716	<2000
Dureté totale (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	675	305	<500
Calcium (mg L ⁻¹)	194	118	<200
Magnésium (mg L ⁻¹)	162	144	<150
Nitrites (mg L ⁻¹)	0,0	0,0	<0,1
TAC (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	110,5	14	<500
Chlorures (mg L ⁻¹)	440	355	<500

L'eau utilisée dans les tests d'EC comme eau brute à traiter vient du Barrage Ghrib (Wilaya d'Ain Defla) alimentant les villes de Médéa, Berrouaghia et Alger (depuis 2002). L'échantillon d'eau brute a été prélevé le 17 Avril 2004 ; durant cette période printanière, même si le climat a été relativement pluvieux, l'eau a été pratiquement limpide (turbidité 5,3

NTU). Les valeurs en gras et soulignées (Tableau 5.5) dépassent les normes acceptées par l'ADE (Algérienne des Eaux) qui sont proches des normes de l'OMS. L'eau de surface qui alimente le Barrage Ghrib vient d'une région saline (conductivité $2,34 \text{ mS cm}^{-1}$ et dureté totale $675 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) et passe par des sols calcaireux et gypseux [179]. En fait, pour une eau à traiter par EC, une conductivité élevée est avantageuse si elle n'est pas nécessaire [139, 163] pour accélérer le processus. L'oxydabilité au KMnO_4 et la DCO (demande chimique en oxygène) indiquent la présence de matière oxydable organique (issue de dégradation de débris végétaux et détritux animaux) et minérale (chlorures à 440 mg L^{-1}). Les coliformes totaux, les coliformes fécaux, et les streptocoques indiquent une pollution microbienne naturelle. En conséquence, cette eau brute est bien minéralisée, très dure et polluée organiquement et microbiologiquement.

5.2.3 Résultats et discussions

5.2.3.1 Mécanisme d'EC

Afin d'expliquer l'EC, plusieurs mécanismes ont été proposés [134, 173] ; pour avoir un mécanisme approprié, un test d'EC préliminaire d'eau brute a été réalisé. Ce test consiste à augmenter le voltage appliqué E de 0 à 15 V sur un échantillon de cette eau et noter les observations visuelles de phénomènes qui se produisent dans l'électrocoagulateur:

1) $E = 6 \text{ V}$

Des nuages de flocs verts viennent de la surface d'anode et sédimentent vers le fond du récipient sous l'anode. La couleur verte observée indique la présence d'ions ferreux Fe^{2+} et/ou bihydropferrites HFeO_2^- [180]. Près de la cathode, les bulles de $\text{H}_{2(g)}$ sont intensément formées en particulier au niveau de ses extrémités latérales et une mousse de flocs rouges-marrons apparaît sur la surface de la solution. La couleur rouge-marron observée indique la présence d'hydroxyde ferrique $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ et/ou hématite Fe_2O_3 [180]. Pour Kovacheva-Ninova [176], la couleur jaune-orange-rouge-marron indique la présence de $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$.

2) $E = 9 \text{ V}$

Les flocs entraînés précédemment vers la surface par bulles de $\text{H}_{2(g)}$ commencent à chuter encore dans la solution au voisinage de l'anode. Ceci est probablement attribué à leur nature alcaline [175, 176].

3) $E = 10 \text{ V}$

Des floes verts se déposent au voisinage de l'anode du côté de la paroi du récipient.

4) $E = 11 \text{ V}$

Des floes verts apparaissent sur le fond du récipient avec floes rouges-marrons entre la cathode et le récipient. À la surface, deux couches de mousse sont observées: la première d'une couleur rouge-marron qui est en contact avec l'air, et la seconde d'une couleur verte qui est sous la surface.

5) $E = 12 \text{ V}$

La solution devient limpide avec formation continue de bulles d'hydrogène.

Ce changement de couleur des floes en fonction de la valeur du voltage applique laisse supposer que le mécanisme suivant peut être proposé:

Anode:



Solution:



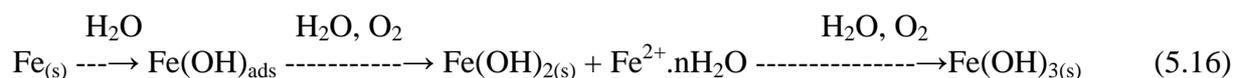
Cathode:



Total:



Ce mécanisme a l'originalité de prendre en considération l'apparition de floes verts ($\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$) et ensuite floes rouges-marrons ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$) dans la solution avec production d'hydrogène à la cathode. Pour conversion d'ions ferreux en ferriques, Muruganathan et al. [181] parlent d'auto-oxydation et Kovacheva-Ninova [176] propose une série de réactions allant de fer métallique vers fer ferrique:



5.2.3.2 Détermination du voltage optimal

Le voltage optimal pour lequel les meilleures réductions de turbidité et conductivité (l'eau du Barrage Ghrib est dure et saline) sont obtenues est déterminé pour un temps de traitement fixé à 60 min. Trois voltages 5, 10, et 15 V ont été sélectionnés selon la capacité maximale (15 V) de l'alimentation en courant. Les valeurs initiales et finales de l'intensité de courant I , correspondantes à chaque voltage appliqué E , pour chaque test sont notées (Tableau 5.6). Les observations notées sont comme suit:

1) $E = 5 \text{ V}$

Dix minutes après le début du traitement, des flocs verts sortent du près de l'anode avec intense émanation de bulles d'hydrogène de la cathode. À la fin du traitement, la solution devient moins limpide.

2) $E = 10 \text{ V}$

À la fin du traitement, des nuages de flocs verts apparaissent sur la surface d'anode et une mousse jaune apparaît sur la surface de solution.

3) $E = 15 \text{ V}$

Cinq minutes après le début du traitement, une plus importante émanation de bulles d'hydrogène est observée à la cathode, une couleur rouge-marron apparaît dans la solution, et un début de formation de mousse jaune est observé sur la surface de solution. Après 10 min, des flocs rouges-marrons s'agglomèrent au fond du récipient sous l'anode.

Tableau 5.6 Conditions initiales et finales à trois voltages différents de tension appliquée pour EC d'eau de Barrage Ghrib (E est le voltage et I est l'intensité du courant, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction).

E (V)	État	pH	Turbidité (NTU)	Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25 °C	I (A)
5	Initial	8	5,3	2,7	0,21
	Final	8,93	2,7 (49,05)	2 (25,92)	0,21
10	Initial	8	5,3	2,7	0,43
	Final	8,44	2 (62,26)	2 (25,92)	0,43
15	Initial	8	5,3	2,7	0,68
	Final	9,46	2 (62,26)	1,9 (29,62)	0,68

Comme il peut être prévu, selon le Tableau 5.6, les résultats trouvés pour $E = 15$ V (intensité de courant 0,68 A) satisfont le mieux les normes acceptées de turbidité et conductivité. Pour Holt et al. [168], la densité de courant i , qui est le courant délivré à l'électrode rapporté à l'aire active de l'électrode, est un paramètre utilisé pour le dimensionnement d'électrocoagulateur. Les densités de courant allant de 10 à 2000 A m⁻² ont été rapportées à partir de 16 références bibliographiques. La majorité de ces sources rapportent une densité de courant dans la gamme 10 - 150 A m⁻² [168]. Pour ce voltage $E = 15$ V, la densité de courant i étant 120 A m⁻² ($I = 0,68$ A, $S = 56,64 \times 10^{-4}$ m²) est dans la gamme de la majorité des sources bibliographiques (10 – 150 A m⁻²).

Le rapport S/v_e , aire de surface sur volume d'eau, est considéré comme étant un important paramètre de dimensionnement. L'aire d'électrode influence densité de courant, position et vitesse de dosage de cation, de même que production de bulle et longueur de chemin de bulle. Il a été rapporté que quand le rapport S/v_e augmente, la densité de courant optimale diminue. Les valeurs rapportées du rapport S/v_e sont toutes du même ordre: 18,8 à 42,5 m² m⁻³ [168]. Pour ce cas présent, le rapport S/v_e est 1,62 m² m⁻³ ($S = 56,64 \times 10^{-4}$ m² et $v_e = 3,5 \times 10^{-3}$ m³). Ce rapport est très faible que la première valeur rapportée. Il est donc nécessaire de croître la surface active.

5.2.3.3 Détermination du temps optimal

Le temps t_{EC} pour lequel le procédé d'EC est meilleur a été déterminé. Ainsi, le voltage E étant fixé à 15 V, quatre valeurs du temps t_{EC} sont sélectionnées: 15, 30, 45, et 60 (pour laquelle, le test a été précédemment fait). Les conditions initiales et finales sont présentées au Tableau 5.7.

Tableau 5.7 Conditions initiales et finales d'EC de l'eau de Barrage Ghrib à $E = 15$ V pour quatre temps t_{EC} 15, 30, 45, et 60 min (I est l'intensité de courant, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction).

Temps (min)	État	pH	Turbidité (NTU)	Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25°C	I (A)
15	Initial	8	5,3	2,7	0,70
	Final	8,25	1,9 (64,15)	2,1 (22,22)	0,71
30	Initial	8	5,3	2,7	0,63
	Final	8,75	1,8 (66,03)	2 (25,92)	0,64
45	Initial	8	5,3	2,7	0,58
	Final	9,59	1,6 (69,81)	1,9 (29,62)	0,58
60	Initial	8	5,3	2,7	0,68
	Final	9,46	2 (62,26)	1,9 (29,62)	0,68

Les observations visuelles notées durant ces tests sont toujours les mêmes que pour $t_{EC} = 60$ min et $E = 15$ V. Finalement, le temps optimal est $t_{EC} = 45$ min, étant donné que la turbidité et la conductivité sont réduites à 69,81 et 29,61% respectivement et leurs valeurs finales qui satisfont les normes adoptées par l'ADE. Ces résultats sont confirmés par d'autres chercheurs [138,169], en particulier Holt et al. [138] qui parlent de trois stades pour l'EC en discontinu: stade inerte (0-15 min), stade actif (15-35 min), et stade stable (plus de 35 min). Pour cet optimum trouvé à cette étape, la densité de courant i est 102 A m^{-2} ($I = 0,58 \text{ A}$, $S = 56,64 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) qui est dans la gamme admise et citée dans la majorité des références bibliographique ($10\text{--}150 \text{ A m}^{-2}$).

5.2.3.4 Détermination de la distance optimale entre les électrodes

Après la détermination de ces paramètres $E = 15 \text{ V}$ et $t_{EC} = 45$ min, la distance optimale séparant les électrodes a été déterminée. Pour ce faire, la distance entre les deux électrodes est variée: 2, 4 et 10 cm. Le rapport S/v reste inchangé puisqu'il ne dépend pas de la séparation entre électrodes. Les conditions initiales et finales d'eaux électrocoagulées sont présentées dans le Tableau 5.8. La masse de l'anode diminuait comme suit: 0,32% pour 2 cm, 0,18% pour 4 et 10 cm.

Tableau 5.8 Conditions initiales et finales pour optimisation de distance entre les deux électrodes pour EC de l'eau de Barrage Ghrib ($E = 15 \text{ V}$ et $t_{EC} = 45$ min, nombres entre parenthèses indiquent pourcentage de réduction).

Distance (cm)	État	pH	Turbidité (NTU)	Conductivité (mS cm^{-1}) à 25°C	I (A)
2	Initial	8	5,3	2,7	1,05
	Final	10,74	2,3 (56,6)	1,8 (33,33)	1,05
4	Initial	8	5,3	2,7	0,58
	Final	9,59	1,6 (69,81)	1,9 (29,62)	0,58
10	Initial	8	5,3	2,7	0,35
	Final	8,5	1,7 (67,92)	1,9 (29,62)	0,35

Les observations visuelles notées durant ces tests sont les mêmes que pour les tests faits précédemment. On peut s'attendre à ce que plus la distance entre électrodes est plus faible, plus l'efficacité du procédé sera élevée. Mais, selon les résultats obtenus pour différentes distances entre électrodes, la distance optimale est 10 cm (Tableau 5.8). En effet, de meilleures réductions de turbidité (68%) et conductivité (30%) sont obtenues avec résultats finaux dans les normes acceptées.

Pour ces conditions (Tableau 5.8), quand la distance entre les deux électrodes augmente (2, 4 et 10 cm), l'intensité de courant I diminue (1,05 ; 0,58 et 0,35 A respectivement). La

densité de courant i suit évidemment la même évolution: 185, 102 et 62 A m⁻² respectivement ($S = 56,64 \times 10^{-4}$ m²). Ces valeurs corroborent celles citées dans la majorité des références bibliographiques (10-150 A m⁻²) avec l'exception de la première valeur (185 A m⁻²) qui est correspondante à la distance 2 cm.

Compte tenu de ces résultats, il est utile d'introduire un nouveau paramètre, à prendre en considération en même temps que la distance d entre les électrodes durant le dimensionnement d'électrocagulateur. En effet, il s'agit du rapport r : volume actif sur volume du réacteur plein d'eau à traiter. La Figure 5.4 illustre le calcul du rapport r :

$$r = \frac{\text{volume actif}}{\text{volume du réacteur plein d'eau}} = \frac{d \times 56,64 \times \text{cm} \times \text{cm} \times \text{cm}}{3,5 \times 1000 \times \text{cm} \times \text{cm} \times \text{cm}} = 0,0162 \times d \quad (5.17)$$

Pour $d = 2$ cm, $r = 0,0324$; pour $d = 4$ cm, $r = 0,0648$; et pour $d = 10$ cm, $r = 0,162$. Le rapport $r = 0,162$ ($d = 10$ cm) est ainsi donc optimal pour ces tests.

Le concept du *rapport r* volume actif sur volume du réacteur qui est plein d'eau joint le concept de *zone d'alimentation* et *zone de réaction* (peut être considérée comme volume actif) qui est expliqué par Buso et al. [182].

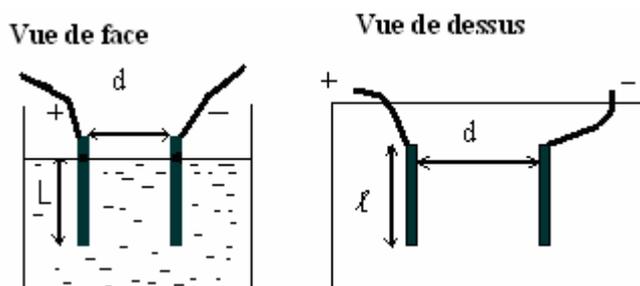


Figure 5.4 Illustration de l'évaluation du rapport r volume actif sur volume du réacteur d'EC plein d'eau à traiter utilisant deux électrodes avec mêmes dimensions (L , l , et d représentent la hauteur d'électrode immergée, la largeur d'électrode, et la distance séparant les électrodes, respectivement).

5.2.3.5 Résultats physicochimiques et bactériologiques pour conditions optimales

Après la détermination des conditions optimales pour le procédé d'EC de l'eau de Barrage Ghrib en discontinu, des analyses physicochimiques et bactériologiques ont été faites pour cet échantillon (Tableau 5.5, troisième colonne). La pollution microbienne a été totalement éliminée. Des résultats similaires ont été atteints par plusieurs auteurs [165-167, 173]. Cependant, l'oxydabilité au KMnO₄ et la DCO restent en dehors des normes adoptées par l'ADE (Tableau 5.5). Ceci peut être expliqué par la libération de grande quantité de

constituants cellulaires qui sont dégagés après gonflement et rupture des cellules [167]. Pour une meilleure élimination de ces matières dissoutes par neutralisation de charge et adsorption [164], un contact plus intime entre eau à traiter et les électrodes doit être conçu par disposition horizontale ou verticale des électrodes [170, 174], direction de passage d'eau entre électrodes (c'est-à-dire de l'anode vers la cathode) et agitation mécanique.

La consommation électrique (exprimée en tant que kWh m⁻³ de l'eau traitée) dans les tests d'EC a été étudiée. Le voltage, E (V), l'ampérage, I (A) et le temps d'EC t_{EC} (en heures) sont enregistrés. L'énergie électrique consommée par m³ d'eau traitée, U , est calculée par la relation:

$$U = (EIt_{EC})/v_e \quad (5.17)$$

Pour les conditions optimales $I = 0,35$ A, $E = 15$ V, $t_{EC} = 45$ min = 0,75 h, et $v_e = 3,5$ L = $3,5 \times 10^{-3}$ m³, U peut être évaluée comme étant 1,125 kWh m⁻³.

5.2.4 Conclusion

Les essais réalisés au Laboratoire montrent que le procédé d'EC est grandement efficace pour le traitement d'eau de surface et peut être proposé comme technologie potentielle. Les cations formés (Fe²⁺ et Fe³⁺) neutralisent colloïdes et microorganismes et conduisent à la formation d'hydroxydes (Fe(OH)_{2(s)} et Fe(OH)_{3(s)}) qui adsorbent matière dissoute. Cependant, quelques insuffisances en élimination de MO sont rencontrées dans ce mode discontinu. Pour améliorer le procédé d'EC, un contact plus direct entre contaminants d'eau et l'anode et l'électrode doit être conçu particulièrement en mode continu (passage zigzag ou sinusoïdal) où le rapport *r volume actif sur volume du réacteur qui est plein d'eau* serait mieux optimisé.

CHAPITRE 6

ÉLECTROCOAGULATION EN TANT QUE DÉSINFECTANT D'UNE CULTURE D'*ESCHERICHIA COLI* ET DEUX EAUX DE SURFACE

6.1 Introduction

Les résultats très intéressants obtenus dans le chapitre précédent (chapitre 6) concernant l'élimination totale (~100%) de coliformes totaux, coliformes fécaux et streptocoques par EC de l'eau de Barrage Ghrib nous ont incités à pousser davantage cette recherche en direction de cet aspect qui concerne le pouvoir désinfectant (élimination des microorganismes) de l'EC, tout en gardant bien évidemment devant les yeux, le thème principal de cette Thèse de doctorat qui porte sur l'élimination des substances humiques de l'eau ; celle-ci contient faudra-t-il le rappeler en plus toute une gamme de microorganismes pathogènes.

Pour mieux connaître l'aspect désinfectant de l'EC, des cellules d'*Escherichia coli* (*E. coli*) ont été utilisées comme microorganismes types pour une application d'EC comme processus d'électrodésinfection. Les électrodes utilisées sont en acier inoxydable, acier ordinaire, et en aluminium. Deux eaux de surface (à partir de deux Barrages Ghrib et Keddara) ont été également prélevées pour confirmer l'efficacité d'EC en termes d'élimination de coliformes et algues en utilisant cette fois-ci des électrodes en aluminium s'avérant plus performantes.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Eau usée synthétique contenant une préparation d'*E. coli*

Une eau usée synthétique contenant une culture d'*E. coli* est utilisée pour cette étude expérimentale. L'eau testée est préparée par dilution d'une pure culture d'*E. coli* dans de l'eau distillée. La culture d'*E. coli* est cultivée par ensemencement de germes d'*E. coli* dans un flacon de 500 mL rempli de 250 mL de milieu de culture (les germes d'*E. coli* et le milieu de culture sont fournis par le Laboratoire d'Hygiène de l'Hôpital de Blida). La culture est laissée croître dans un secoueur dans un bain-marie durant 24 h à 37°C pour atteindre sa phase de croissance stationnaire. Par ajout de 250 mL d'eau distillée à cette culture, une culture fraîche de 500 mL est alors utilisée en tant que solution type pour l'expérience d'EC d'*E. coli*.

Les eaux de surface provenant par le Barrage Ghrib connu pour sa turbidité élevée (800 mg CaCO₃ L⁻¹) et le Barrage Keddara pour sa teneur élevée en algues.

6.2.2 Expériences d'EC

Les essais d'EC ont été réalisés en utilisant un dispositif composé de deux électrodes de mêmes dimensions et plongées dans un bécher ($V = 500$ mL et $\varnothing = 8$ cm). Pour chaque électrode, la surface (active) immergée est $49,5$ cm² ($4,5$ cm \times 11 cm) et la distance entre elles est fixée à 5 cm. Les électrodes sont branchées à une alimentation en courant continu (Stell Trafo) avec 30 V comme tension maximale et 10 A comme intensité maximale. La tension appliquée E (V) et l'intensité de courant I (A) sont mesurés avec un voltmètre et un ampèremètre branchés en parallèle et en série respectivement. Avant toute expérience d'EC et afin d'éviter toute interférence, les électrodes en aluminium sont préparées comme suit:

- 1 - rincer avec de l'eau distillée,
- 2 - nettoyer dans une solution de NaOH (10%),
- 3 - rincer avec de l'eau distillée.

Celles en acier (ordinaire et inoxydable) sont préparées comme suit:

- 1 - dégraisser avec une solution composée de: NaOH: 25 g, Na₂CO₃: 25 g, K₂CO₃: 25 g, eau distillée: q.s.p. 1000 mL,
- 2 - rincer avec de l'eau distillée et décaper avec papier abrasif,
- 3 - nettoyer dans une solution de H₂SO₄ à 20% à 40°C durant 5 min,
- 4 - rincer avec de l'eau distillée.

Les électrodes sont ensuite séchées avec du papier absorbant et pesées. Après introduction d'une solution à traiter dans le réacteur, le pH a été ajusté à sa valeur initiale utilisant des solutions de H₂SO₄ ou NaOH (2N). Les électrodes sont plongées dans le réacteur et fixées avant leur connexion à l'alimentation en courant. Les mesures de la conductivité et pH sont faites immédiatement. Finalement, les électrodes sont séchées et pesées une nouvelle fois. Tous les produits chimiques utilisés sont de grade analytique.

Des échantillons (5 mL) sont aseptiquement pipetés durant l'EC à chaque 5 min à partir de la solution pour analyse. Les cellules d'*E. coli* ont été dénombrées suivant la méthode spectrophotométrique visible à 620 nm selon les méthodes standards [183]. Les coliformes totaux et les algues ont été comptés selon les méthodes standards [179].

6.3 Résultats et discussions

En premier lieu, plusieurs expériences ont été faites en utilisant des électrodes en acier ordinaire pour optimiser les paramètres d'EC d'eau usée synthétique contaminée par une culture d'*E. coli* tels que le temps du traitement, l'intensité du courant, le pH, la concentration cellulaire initiale et ensuite la nature des électrodes (c'est-à-dire utilisant des électrodes en acier

inoxydable et en aluminium). Finalement, ces paramètres optimaux sont également appliqués pour l'EC d'eaux de Barrages Ghrib et Keddara.

6.3.1 EC de culture d'*E. coli*

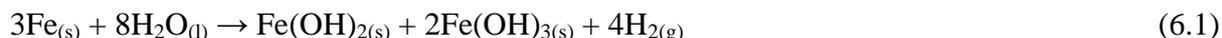
6.3.1.1 Effet du temps d'EC et intensité de courant

Plusieurs essais ont été faits tout d'abord afin de comprendre comment l'efficacité d'EC varie avec le temps. Le temps d'EC t_{EC} est fixé à 60 min, et des échantillons sont pris à chaque 5 min durant cette période pour contrôler sa performance d'électrodésinfection à 0,5 A. Ces observations sont notées:

- $t_{EC} = 1$ min, émanation moyenne de bulles de $H_{2(g)}$ à partir de la cathode et formation d'une mousse blanche à la surface de la solution.
- $t_{EC} = 10$ min, la solution devient jaune verte.
- $t_{EC} = 15$ min, formation de nuage vert en solution qui migre vers l'espace entre anode et bécher.
- $t_{EC} = 20$ min, la solution devient limpide.
- $t_{EC} = 40$ min, formation d'un petit dépôt sur l'anode.

Cette réaction est proposée:

▪ *Réaction 1 (pH neutre):*



La *Réaction* (6.1) prend en considération l'apparition en solution de flocs verts ($Fe(OH)_{2(s)}$) et ensuite flocs jaunes ($Fe(OH)_{3(s)}$) avec production de $H_{2(g)}$ [181]. Il est évident que la formation de flocs soit affectée à la dissolution d'anode dont la masse est réduite à 0,26%. Le nombre initial de cellules d'*E. coli* diminue de 89% rapidement durant les 20 premières minutes et ensuite il diminue lentement avant d'atteindre un taux relativement constant de l'ordre de 96% quand le temps dépasse 35 min. Par conséquent, le temps optimal d'EC est autour de 35 min qui est également trouvé par Holt et al. [138] pour l'élimination de suspensions argileuses par EC.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'intensité du courant sur la performance d'EC dans la réduction des cellules d'*E. coli*, trois autres valeurs en plus de la première ($I = 0,5$ A, $E = 7,5$ V) ont été testées: $I = 0,1$ ($E = 2$ V) ; $0,25$ ($E = 3,7$ V) ; et 1 A ($E = 12$ V). Ces observations visuelles sont notées:

1) $I = 0,1$ A:

- $t_{EC} = 1$ min, légère émanation de bulles de $H_{2(g)}$ à la cathode.
- $t_{EC} = 5$ min, formation de petite quantité de mousse à la surface de la solution.
- $t_{EC} = 10$ min, apparition de flocs verts dans la solution.

2) $I = 0,25$ A:

- $t_{EC} = 1$ min, émanation de bulles de $H_{2(g)}$ à la cathode et formation d'une plus importante quantité de mousse que pour $I = 0,1$ A.
- $t_{EC} = 10$ min, la solution devient verte.

3) $I = 1$ A:

- $t_{EC} = 1$ min, intense émanation d'hydrogène de la cathode et formation de mousse à la surface.
- $t_{EC} = 10$ min, apparition de couleur verte.
- $t_{EC} = 12$ min, formation de nuages de particules bleues-vertes à noires et apparition de sédiment vert sur le fond du bécher près de l'anode.
- $t_{EC} = 15$ min, la solution commence à être limpide et le volume du sédiment augmente.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 6.1. Quand l'intensité de courant I augmente de 0,1 à 1 A, la réduction de cellules d'*E. coli* est améliorée de 80 à 98%. En d'autres termes, plus le courant appliqué est élevé plus ses effets désinfectants deviennent plus efficaces. Le courant appliqué génère une différence de potentiel à partir d'une extrémité vers l'autre extrémité de la membrane cellulaire à cause de sa résistance électrique. Cette différence de potentiel modifie, par voie de conséquence, le potentiel transmembranaire produisant destruction de la membrane cellulaire [184]. D'autre part, le mouvement d'ions est limité à une aire restreinte. Ces ions ne peuvent pas par conséquent passer à travers la membrane et les fonctions physiologiques vitales ne sont plus disponibles pour les cellules. Pour des biomacromolécules telles qu'enzymes, leurs conformations sont chevauchées ou transformées et leurs fonctions physiologiques vitales des cellules sont détruites [184, 185].

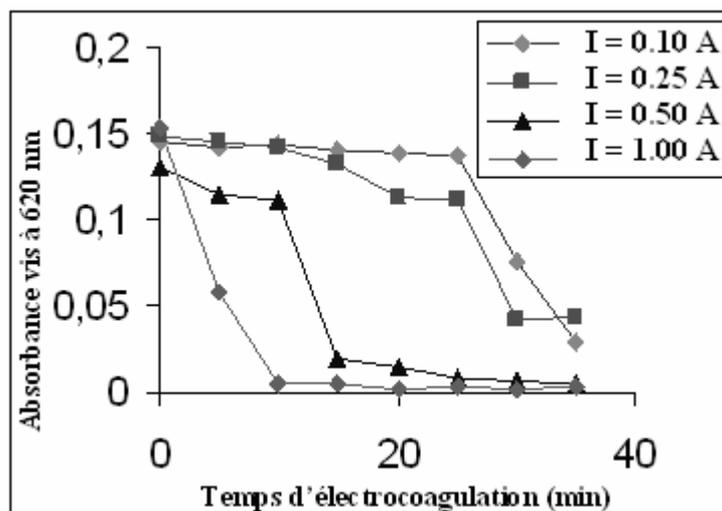


Figure 6.1 Réduction par EC de concentration cellulaire d'*E. coli* comme une fonction d'intensité de courant utilisant électrodes en acier ordinaire durant $t_{EC} = 35$ min.

6.3.1.2 Effet du pH

Il est bien connu que le pH joue un rôle significatif dans le procédé d'EC. Trois valeurs de pH ont été sélectionnées pour illustrer son influence ($I = 1$ A): acide ($E = 12,6$ V), neutre ($E = 12$ V) et alcalin ($E = 11$ V).

Lors de ces expériences, les observations, ci-dessous, ont été notées:

1) pH = 2:

- $t_{EC} = 5$ min, intense émanation de bulles de $H_{2(g)}$ à la cathode et importante formation de bulles d' $O_{2(g)}$ à l'anode avec une mousse blanche à la surface de la solution.
- $t_{EC} = 15$ min, formation de floccs verts.
- $t_{EC} = 20$ min, formation de sédiment près de l'anode avec quelques floccs verts sur le fond du récipient.
- $t_{EC} = 30$ min, la solution devient limpide.

2) pH = 7,1:

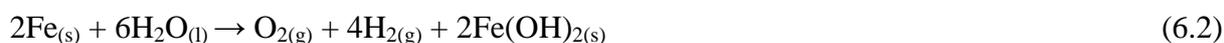
Les mêmes observations comme citées ci-dessus pour $I = 1$ A (Section 6.3.1.1).

3) pH = 9,5:

- $t_{EC} = 1$ min, émanation de bulles de $H_{2(g)}$ à partir de la cathode et formation de mousse à la surface.
- $t_{EC} = 2$ min, formation de sédiment blanc sur la fond du bécher, son volume augmente avec le temps en comparaison avec le pH acide, et apparition de couleur rouge-marron.
- $t_{EC} = 10$ min, la solution commence à être limpide.

Basées sur ces observations, les deux réactions suivantes pour pH acide et alcalin peuvent être proposées:

▪ *Réaction 2 (pH acide):*



La *Réaction* (6.2) tient compte de productions observées d'oxygène à l'anode et hydrogène à la cathode et apparition de couleur verte ($Fe(OH)_{2(s)}$) en solution [180].

▪ *Réaction 3 (pH alcalin):*

Durant les premières minutes après l'introduction des électrodes dans le récipient, la solution devient jaune-rouge-marron avec apparition de floccs à cause de la décharge spontanée d'ions ferriques. Les ions ferriques en présence intense d'ions OH^- donnent naissance aux hydroxydes ferriques suivant cette réaction:



La *Réaction* 3 reflète l'apparition de floccs rouges-marrons ($Fe(OH)_{3(s)}$) en solution et production d'hydrogène à la cathode.

Ces trois *Réactions* ((6.1), (6.2), et (6.3)) sont proposées sous formes similaires ou différentes par plusieurs auteurs tels que [43, 186]. La réduction des cellules d'*E. coli* est illustrée dans la Figure 6.2.

- $t_{EC} = 20$ min, l'efficacité d'EC est moins importante quand le pH est acide (29%) et devient significative quand le pH est neutre (99%) et alcalin (~100%).
- $t_{EC} = 35$ min, l'efficacité d'EC est presque la même pour chaque pH (100% pour pH acide et alcalin, 99% pour pH neutre).

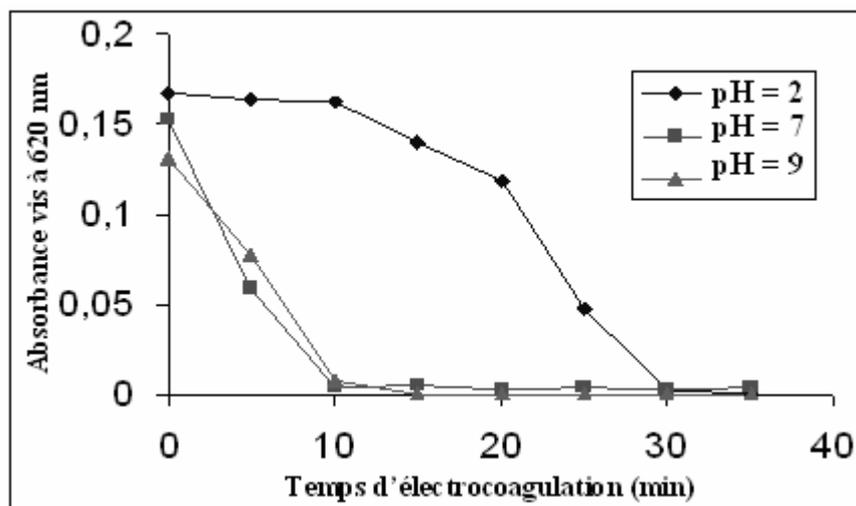


Figure 6.2 Réduction par EC de concentration cellulaire d'*E. coli* comme une fonction de pH utilisant électrodes en acier ordinaire durant $t_{EC} = 35$ min ($I = 1$ A).

Il y'a lieu de noter la chute rapide du nombre d'*E. coli* pendant les dix premières minutes pour les pH 7 et 9.

En fait, aux conditions alcalines (*Réaction 3*), $Fe^{3+}_{(aq)}$ neutralise directement et efficacement la charge des cellules d'*E. coli*. D'autre part, $Fe(OH)_{3(s)}$ agit par *sweep flocculation* ou piégeage [173]: $Fe(OH)_{3(s)}$ étant dense sédimente et déplace avec lui les cellules d'*E. coli* qui peuvent être adsorbés sur ces hydroxydes ferriques.

Aux conditions neutres (*Réaction 1*), $Fe^{3+}_{(aq)}$ est produit directement et indirectement. Cette indirecte production semble diminuer l'efficacité du processus. En solution, $Fe(OH)_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$ sédimentent d'une part et flottent vers la surface de la solution en présence de bulles de $H_{2(g)}$ d'autre part. Sédimentation et flottation étant à contre-courant apparaissent en concurrence.

Aux conditions acides (*Réaction 2*), $Fe^{2+}_{(aq)}$ est produit avec $O_{2(g)}$. Même si $O_{2(g)}$ est bien connu en tant qu'excellent oxydant, il ne compense pas l'absence de $Fe^{3+}_{(aq)}$. En solution, $Fe(OH)_{2(s)}$ est moins efficace en *sweep flocculation* que $Fe(OH)_{3(s)}$. Pour Zhu et al. [173], l'EC avec le fer a été également trouvée très efficace dans l'élimination de virus.

6.3.1.3 Effet de la nature des électrodes

La nature des électrodes joue un rôle important en EC, ainsi donc deux électrodes autres que celles en acier ordinaire ont été utilisées: électrodes en acier inoxydable et électrodes en aluminium ($I = 1$ A). L'acier ordinaire ($E = 12$ V) et l'aluminium ($E = 11,8$ V) donnent à la

solution $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (pH neutre) et $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ respectivement, mais l'acier inoxydable ($E = 10,7 \text{ V}$) ne donne aucun ion à la solution (donc dans ce cas, il ne s'agit pas d'EC mais plutôt d'électrolyse).

Lors de ces expériences, les observations, ci-dessous, ont été notées:

Électrodes en acier inoxydable:

- $t_{EC} = 1 \text{ min}$, émanation de bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ de la cathode et formation de mousse à la surface de la solution.
- $t_{EC} = 10 \text{ min}$, formation de colloïdes qui migrent vers l'anode.
- $t_{EC} = 15 \text{ min}$, apparition de colloïdes verts sur le fond du bécher et à la surface de la solution près de l'anode.
- $t_{EC} = 17 \text{ min}$, la solution devient jaune claire, et jusqu'à la fin de l'expérience il n'y avait plus de changement.

Électrodes en aluminium:

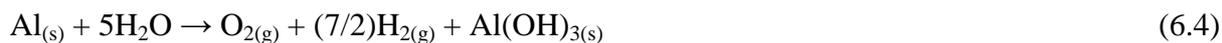
- $t_{EC} = 1 \text{ min}$, intense émanation de bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ à la cathode et bulles d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ à l'anode et formation de mousse blanche à la surface de la solution.
- $t_{EC} = 5 \text{ min}$, apparition de particules blanches en solution qui migrent vers l'anode et constituent un dépôt blanc.
- $t_{EC} = 10 \text{ min}$, la solution devient jaune claire et la formation de la mousse augmente avec le temps.

Les premiers échantillons ($t_{EC} = 1, 5$ et 10 min) donnent après filtration des solutions limpides en comparaison avec les électrodes en acier ordinaire.

- $t_{EC} = 11 \text{ min}$, le volume de dépôt blanc augmente à la surface et près de l'anode.
- $t_{EC} = 25 \text{ min}$, la solution devient plus limpide.

Basée sur ces observations pour électrodes en aluminium, cette *Réaction* peut être proposée:

▪ *Réaction d'aluminium:*



La réduction de l'absorbance à 620 nm en fonction de la nature des électrodes est montrée dans la Figure 6.3. Pour les dix premières minutes (Figure 6.3), l'acier inoxydable (55%) est moins efficace que l'acier ordinaire (97%). En fait, l'électrodésinfection agit avec effets direct et indirect. L'effet direct est produit par application du champ électrique (comme pour les électrodes en acier inoxydable). D'autre part, l'effet indirect provient du contact des microorganismes avec les oxydants qui sont générés par l'électrolyse de l'eau et la dissolution de l'anode (comme pour les électrodes en acier ordinaire et aluminium) [165, 184, 185].

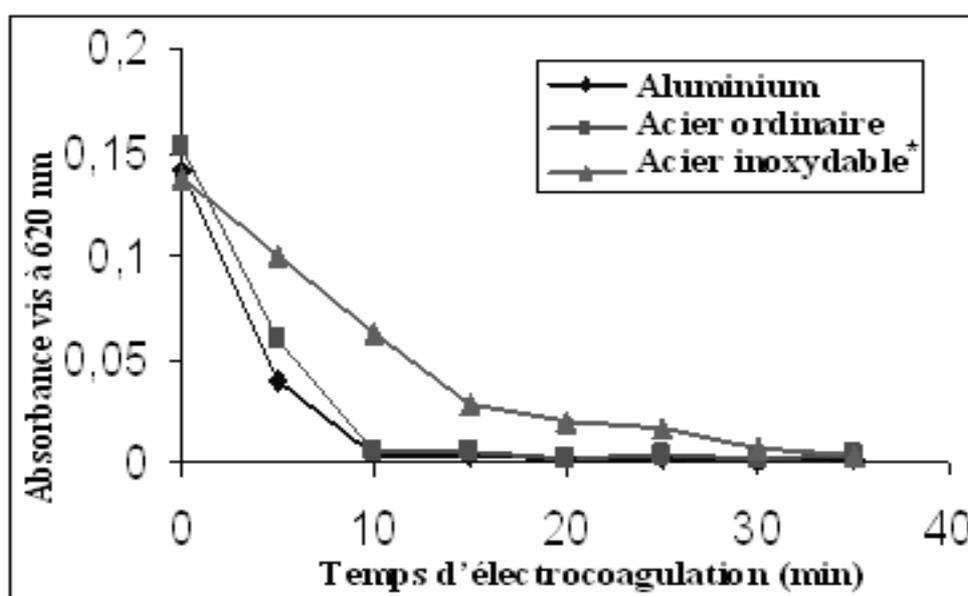


Figure 6.3 Réduction par EC de concentration cellulaire d'*E. coli* en fonction de nature d'électrodes durant $t_{EC} = 35$ min ($I = 1$ A). * Pour l'aluminium et l'acier ordinaire on parle d'EC et pour l'acier inoxydable on parle d'électrolyse.

Pour les électrodes en aluminium et en acier ordinaire, la réduction du nombre d'*E. coli* est élevée pendant les dix premières minutes aussi.

Les centres vitaux des cellules sont protégés par une membrane qui est constituée essentiellement d'une couche biomoléculaire de phospholipides avec parties hydrophobe et hydrophile. Les introductions de protéines à l'intérieur de la membrane permettent l'échange ionique avec le milieu cellulaire. La membrane phospholipidique n'est pas facilement oxydable alors que les protéines sont facilement destructibles par effet direct du champ électrique. La cellule ne peut alors changer plus d'ions et peut être cependant réactivée en milieu favorable.

Sa destruction totale requiert un oxydant capable de passer à travers la membrane et atteindre ses centres vitaux [184]. L'effet direct du champ électrique peut alors réduire le nombre de microorganismes dans l'eau mais pas suffisamment afin que l'eau soit potable [185]. Les électrodes en aluminium produisent $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ alors que les électrodes en acier ordinaire produisent $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (qui peut être $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ à pH neutre). Par voie de conséquence, la valence (+3) est un avantage pour l'aluminium. D'autre part, les floccs d'aluminium sont facilement flottables que les floccs de fer. Les électrodes en aluminium étant plus efficaces que les électrodes en acier ordinaire et inoxydable sont ainsi donc utilisées dans les expériences suivantes.

6.3.2 EC de deux eaux de surface utilisant électrodes en aluminium

Afin de confirmer l'efficacité d'EC notamment vis-à-vis de la réduction de la charge bactérienne dans l'eau, deux eaux de surface sont utilisées.

En premier lieu, l'EC de l'eau brute du Barrage Ghrib (une conductivité de l'ordre de $2700 \mu\text{S cm}^{-1}$ à 25°C et une dureté totale de l'ordre de $660 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) est réalisée en utilisant des électrodes en aluminium sous les conditions suivantes: $I = 0,8 \text{ A}$ ($E = 17,8 \text{ V}$) pour $t_{\text{EC}} = 35 \text{ min}$. Les coliformes totaux sont contrôlés par dénombrement de colonies dans un milieu de culture spécifique [179].

Lors de cette expérience, les observations, ci-dessous, ont été notées:

- $t_{\text{EC}} = 1 \text{ min}$, émanation de bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ à partir de la cathode et bulles d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ à partir de l'anode avec petite formation de mousse à la surface.
- $t_{\text{EC}} = 10 \text{ min}$, la couche de mousse augmente avec floccs blancs flottant à la surface.

Une importante efficacité de l'ordre de 99,73% dans la réduction des coliformes totaux pour le procédé d'EC en tant que désinfection électrochimique pour $t_{\text{EC}} = 35 \text{ min}$ a été obtenue.

Finalement, l'eau brute du Barrage Keddara (considérée comme une eau relativement douce) qui est connue pour sa teneur en algues est désinfectée par EC à $I = 0,25 \text{ A}$ ($E = 18,5 \text{ V}$) pour $t_{\text{EC}} = 35 \text{ min}$.

Lors de cette expérience, les observations, ci-dessous, ont été notées:

- $t_{\text{EC}} = 1 \text{ min}$, émanation de bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ de la cathode et bulles d' $\text{O}_{2(\text{g})}$ de l'anode.

- $t_{EC} = 5$ min, la suspension d'algues se retrouve à la surface de la solution et sur le fond du bécher avec formation de mousse blanche.
- $t_{EC} = 10$ min, la solution devient plus limpide.

L'élimination totale des algues est atteinte par l'EC pour $t_{EC} = 30$ min.

Des résultats similaires ont été obtenus par plusieurs chercheurs prouvant que la désinfection par voie électrochimique est efficace [187] et l'EC est une technologie compétitive pour enlever les polluants de toute eau [188-191].

6.4 Conclusion

Les effets de la désinfection par le système d'EC développé pour une culture d'*E. coli* et deux eaux de surface ont été examinés. L'aptitude à la survie d'*E. coli* diminue avec l'intensité du courant électrique et le temps de traitement. En plus, les cellules d'*E. coli* dans la culture traitée sont efficacement désinfectées et des éliminations totales de coliformes totaux et algues sont rapidement (une trentaine de minutes) atteintes. Les électrodes en aluminium sont légèrement plus performantes que les électrodes en acier ordinaire et inoxydable. Les électrodes en acier inoxydable mettent en évidence l'effet du champ électrique.

CHAPITRE 7

TRAITEMENT MAGNÉTIQUE-ÉLECTROCOAGULATION DES ACIDES HUMIQUES EN CONTINU. UTILISATION DES PLANS D'EXPÉRIENCES POUR LA MODÉLISATION DU PROCÉDÉ

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons principalement deux objectifs à atteindre, à savoir:

- Améliorer le rendement de l'électrocoagulation (EC) des acides humiques (AH) en adoptant l'approche suivante: BI-EC (EC en série à deux électrocoagulateurs) et TM-BIEC (BI-EC assistée électromagnétiquement ou en d'autres termes traitement électromagnétique (TM) suivi d'EC en série) d'AH en étudiant les facteurs pouvant influencer la réduction d'AH.
- Remplacer le procédé de coagulation/floculation, utilisé dans la chaîne de traitement des eaux, par un procédé de BI-EC ou TM-BIEC en faisant des essais sur l'eau du Barrage Boukerdène (Wilaya de Tipaza, alimentant les villes de Tipaza et une partie d'Alger-Ouest) et l'eau du Barrage Ghrib (Wilaya d'Ain-Defla, alimentant les villes de Médéa, Berrouaghia, et une partie d'Alger depuis 2002), avec des électrodes de différents types.

7.2 Matériels et méthodes

7.2.1 Dispositifs expérimentaux

Les essais de BI-EC et TM-BIEC ont nécessité une installation comportant les éléments suivants (Figures 7.1-6):

- Un générateur de courant continu de 18 V (*ELEKTROLYSER* de type ELYN1) ;
- Un générateur de courant alternatif de 18 V (*STELL TRAF0/POWER-SUPPLY*) ;
- Un ampèremètre et un voltmètre (M890 C⁺) ;
- Des fils électriques (connecter entre générateurs, multimètres et électrodes) ;
- Chronomètre ;
- Deux agitateurs magnétiques de type MLW-R3T ;
- Deux barreaux magnétiques ;
- Une pompe à vide pour la filtration sur Büchner de type PHYWE PM 7722-035.3.
- Un réservoir d'alimentation en eau brute d'une capacité de 30 L connecté à un robinet ;
- Un tuyau connectant le réservoir à l'entrée de la cellule d'EC ;
- Un régulateur de débit ;

- Deux réacteurs en PVC (500 et 1000 mL) ;
- Des électrodes (en Al, Fe, et acier inoxydable) plongées dans la solution dont la surface active est de $72,28 \text{ cm}^2$, et la distance séparant les électrodes est de 1 cm.

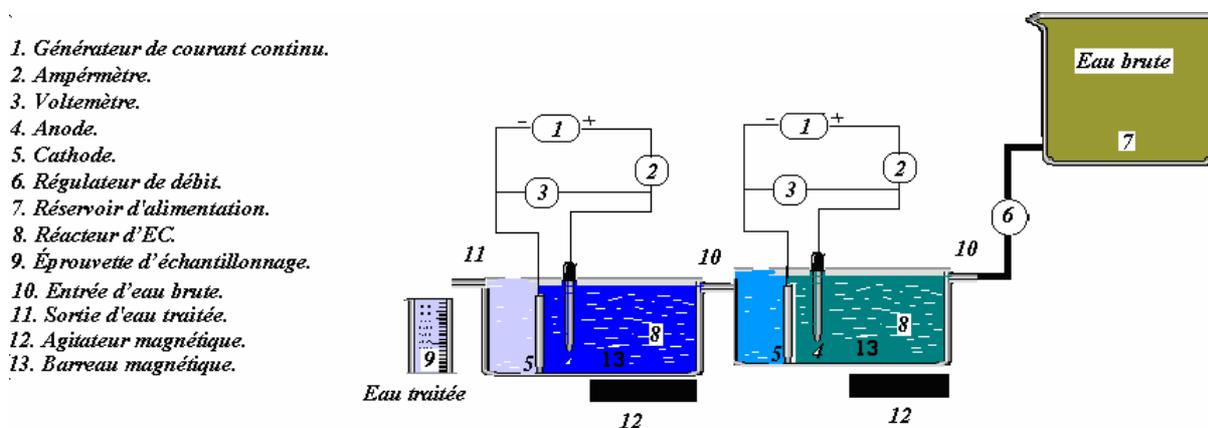


Figure 7.1 Schéma du dispositif expérimental pour BI-EC.

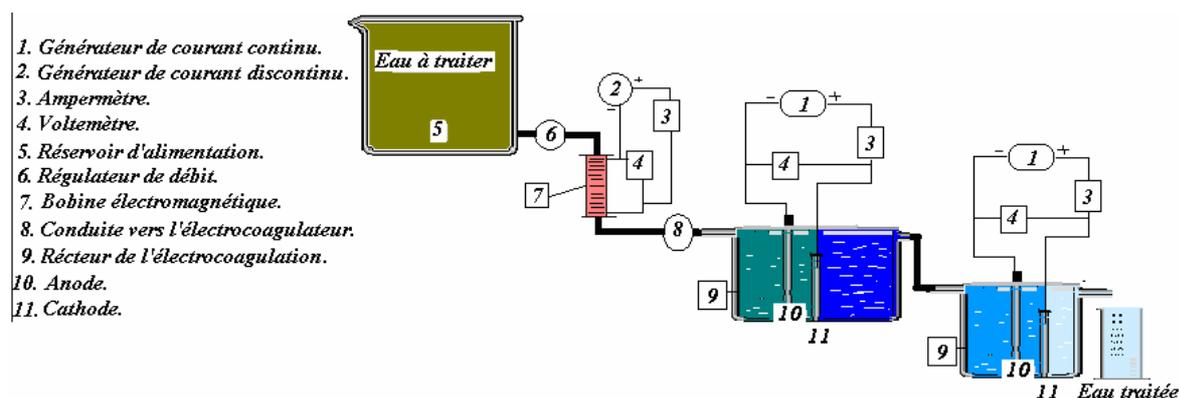


Figure 7.2 Schéma du dispositif expérimental pour TM-BIEC.

- 1- Générateur de courant alternatif
2- Ampèremètre
3- Voltmètre
4- Réacteur hélicoïdal
5- Bobine électromagnétique
6- Régulateur de débit
7- Réservoir d'alimentation
8- Bécher

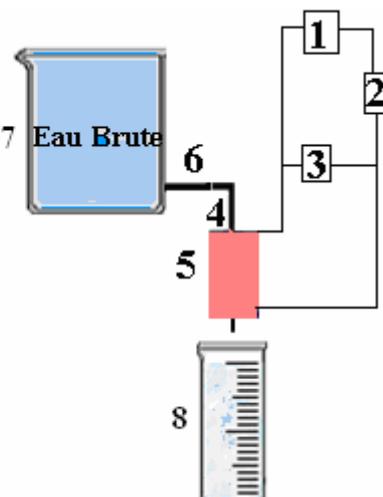


Figure 7.3 Schéma du dispositif expérimental de TM en trajet hélicoïdal.

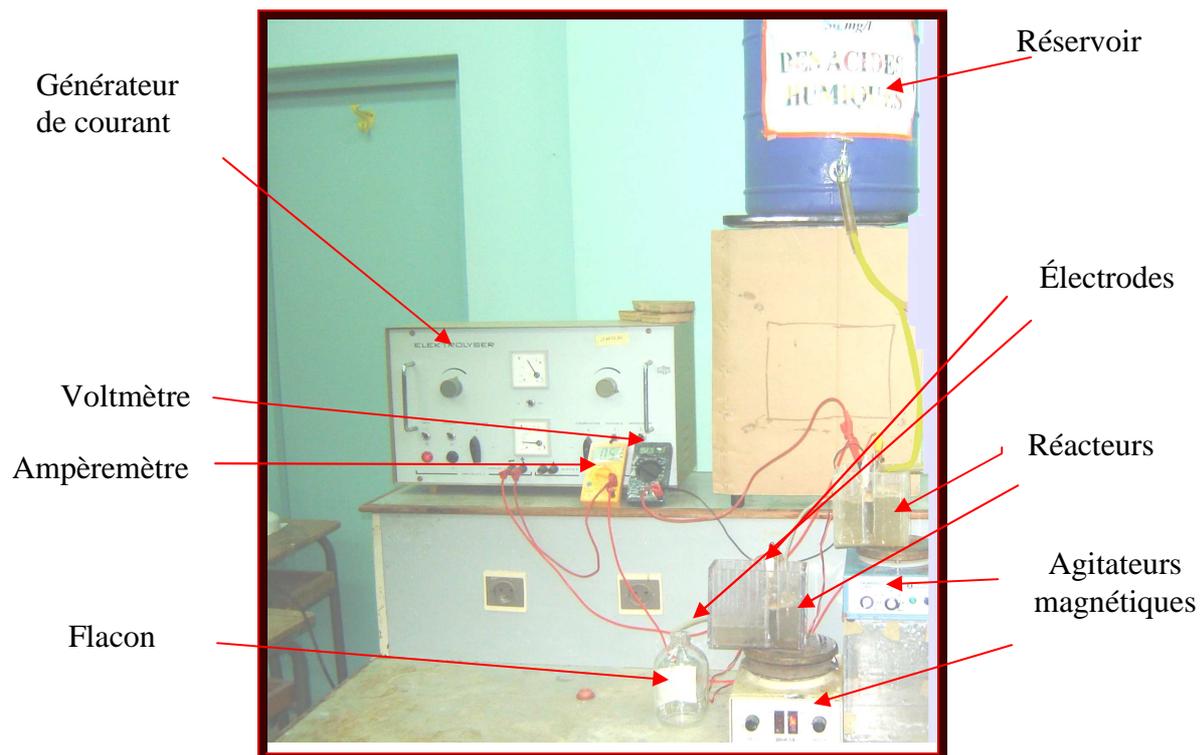


Figure 7.4 Photo du dispositif expérimental pour BI-EC.

Bobines
électromagnétiques



Figure 7.5 Photo du dispositif expérimental (TM-BIEC) pour trajet hélicoïdal.



Figure 7.6 Photo du dispositif expérimental (TM-BIEC) pour trajet direct.

Le champ électromagnétique créé par la bobine, alimentée en courant alternatif, est mesuré à l'aide d'un teslamètre Phywe. Pour une intensité de courant alternatif de l'ordre de 25 mA, la densité de champ magnétique est au voisinage de 27 mT. L'ordre de grandeur des valeurs de champ magnétique utilisé dans les références bibliographiques est au moins 150 mT (voire 500 mT [152]).

7.2.2 Électrodes

Dans cette étude, trois types d'électrodes sont utilisés: électrodes en fer (acier ordinaire, 99,7%: fer et 0,3%: carbone) ; électrodes en Al commercial ; et électrodes en acier inoxydable. L'un des facteurs qui influe sur l'efficacité du procédé est l'état des électrodes, donc avant chaque essai, il faut les nettoyer afin d'éviter toutes sortes d'impuretés.

Nettoyage des électrodes en fer:

Polissage à l'aide d'un papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation après chaque essai) ; rinçage avec de l'eau distillée ; dégraissage à l'aide d'une solution composée de: NaOH: 25 g, Na₂CO₃: 25 g, K₂CO₃: 25 g, remplissage à l'eau distillée jusqu'à 1 L ; rinçage avec de l'eau distillée ; décapage dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ à 20%) pendant (10 à 20 min) ; et rinçage avec de l'eau distillée.

Nettoyage des électrodes en Al et acier inoxydable:

Rinçage avec de l'eau distillée ; rinçage avec la solution de NaOH (à 10%) ; et rinçage avec de l'eau distillée.

7.2.3 Solutions et eaux utilisées

Solution mère d'AH

Les AH utilisés sont des produits commerciaux, fournis par la Société Across Organics Company (USA). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1 g L⁻¹ est préparée régulièrement en dissolvant 1 g d'AH dans 62,5 mL de NaOH (2 N), puis complétée jusqu'à 1 L avec de l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 48 h, pour être ensuite conservée à une température de 5°C à l'abri de la lumière. À partir de cette solution, une dilution par de l'eau distillée a permis de préparer des solutions filles de concentration bien déterminées (15 et 20 mg L⁻¹).

Origine des eaux

Les eaux brutes utilisées pour nos expériences ont été prélevées de la Station de Sidi Amer (Hadjout, Wilaya de Tipaza) et du Barrage Ghrib (Wilaya d'Ain Defla). Les analyses de différents paramètres de ces eaux nous ont été fournies par le Laboratoire Central de l'A.N.R.H (zone de Tipaza) et le Laboratoire Central de l'A.D.E. (zone de Médéa). Les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques sont résumées dans les (Tableau 7.1). Les résultats montrent que l'eau du Barrage Ghrib présente une dureté très importante, alors qu'il existe une pollution microbienne et même organique.

Tableau 7.1 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du Barrage Ghrib (05/05/07) et l'eau du Barrage Boukerdène (13/05/07) et leurs normes adoptées par l'ADE (proches des normes de l'OMS).

Paramètres	Eau Ghrib	Eau Boukerdène	Normes de l'ADE
Turbidité (NTU)	5,4	6,15	<5
pH	7,68	7,87	6,5 à 8,5
Température (°C)	18,2	16,4	<25
Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25°C	2,44	0,656	<3,10
Coliformes totaux	810	742	<10/100mL
Coliformes fécaux	10	742	<0/100mL
<i>Streptocoques</i>	7	0	<0/100mL
Sulfates (mg L ⁻¹)	482	142,67	<400
Ammonium (mg L ⁻¹)	0,0	0,02	<0,5
Phosphates (mg L ⁻¹)	0,0	0,08	<0,5
Nitrates (mg L ⁻¹)	0,0	0	<50
Fer (mg L ⁻¹)	0,0	0,3	<0,3
Oxydabilité au KMnO ₄ (mg L ⁻¹)	5,3	5,1	<3
DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	7,8	<3
Résidu sec (mg L ⁻¹)	1926	1716	<2000
Dureté totale (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	760	300	<500
Calcium (mg L ⁻¹)	200	48	<200
Magnésium (mg L ⁻¹)	182	43,2	<150
Nitrites (mg L ⁻¹)	0,2	0,03	<0,1
TAC (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	108	150	<500
Chlorures (mg L ⁻¹)	511	53,7	<500
Sodium (mg L ⁻¹)	347	...	<200
Potassium (mg L ⁻¹)	8	...	<20

Globalement, l'eau du Barrage Ghrib est plus dure que celle du Barrage Boukerdène (760 devant 300 mg CaCO₃ L⁻¹) et plus riche en sels dissous (2,44 devant 0,656 mS cm⁻¹).

7.2.4 Mesure de l'absorbance UV

L'absorbance UV de la solution d'AH à une longueur d'onde de 254 nm est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (Schimadzu 1601 (double faisceaux)) avec une cuve en quartz de 1 cm de trajet. Le pH des échantillons est ajusté à 12 avant chaque mesure pour améliorer

l'absorbance. Les pourcentages de réduction de l'AH sont calculés à partir de la relation suivante:

$$R(\%) = (Ab_i - Ab_f) / Ab_i \times 100 \quad (7.1)$$

Où Ab_i : absorbance initiale à 254 nm (avant traitement), Ab_f : absorbance finale à 254 nm (après traitement).

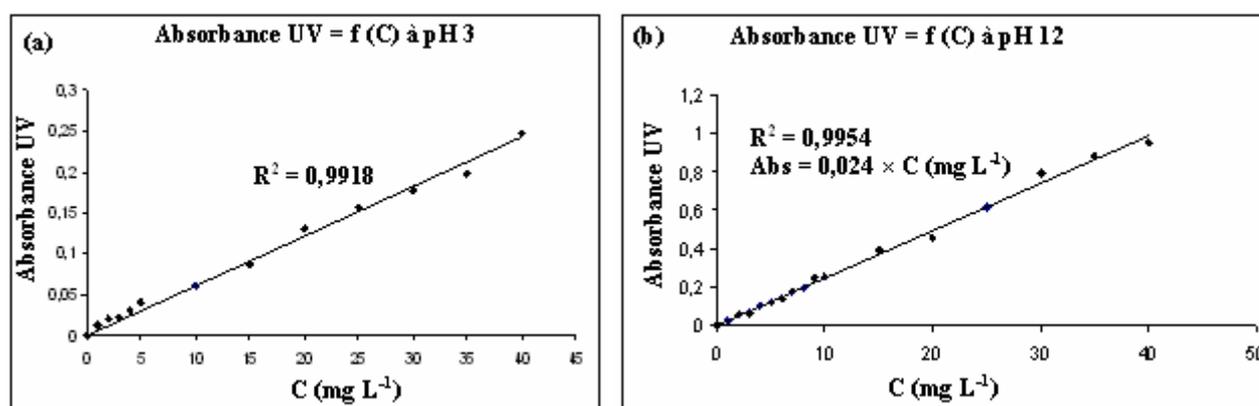


Figure 7.7 Courbes d'étalonnage de l'AH à pH 3 (a) et 12 (b) illustrant l'effet du pH sur l'absorbance UV des AH, d'où la nécessité d'ajuster le pH à 12 avant toute mesure d'absorbance UV.

Une courbe d'étalonnage exprimant l'absorbance en fonction de la concentration en AH a été établie (Figure 7.7) pour pH 12 et 3. L'effet du pH sur l'absorbance UV est clairement mis en évidence, ce qui justifie le pourquoi de l'ajustement du pH à 12. Quand le pH diminue, les ions H^+ neutralisent les groupements fonctionnels (carboxyliques, phénoliques, et hydroxyles) des macromolécules organiques qui sont chargés négativement diminuant ainsi leur solubilité des dans l'eau, ce qui facilite leur colloïdiation avant leur agglomération. En fait c'est l'étape clé de la coagulation, d'où la naissance du concept de « coagulation améliorée » (cf. Chapitre 2).

7.2.5 Formation de la magnétite

La magnétite a été largement utilisée dans de nombreux procédés industriels et applications environnementales. La méthode conventionnelle pour la production de particules de magnétite, basée sur le mélange d'ions ferreux et ferriques à un rapport molaire 1:2 [192]. Cette étude examine également une méthode alternative basée sur l'EC pour la production de particules de magnétite, un procédé dans lequel les ions de fer sont produits par électrodes

d'acier (fer avec carbone) et des particules de magnétite pures sont formées à travers des réactions électrochimiques sous conditions favorables. Selon Ying et al. [192], pour la formation de particules de magnétite, il a été observé que la magnétite pouvait se former dans des solutions de NaCl.

7.2.6 Protocole expérimental

Après l'introduction de la solution d'AH à traiter, de concentration connue, dans le réacteur d'EC (quand un seul réacteur est utilisé, et premier réacteur quand deux sont utilisés), le pH est ajusté à sa valeur initiale choisie, à l'aide du pH-mètre et des solutions d'acide sulfurique ou de soude (2N). Après nettoyage, séchage, et pesée des deux électrodes, elles sont plongées dans les réacteurs et fixées l'une à côté de l'autre à une distance de 1 cm. Ensuite elles sont reliées au générateur de courant continu à l'aide des fils électriques, à travers un ampèremètre. Une fois le courant est appliqué, l'agitateur est mis en marche à une agitation rapide. À la fin de l'expérience, on prélève un échantillon d'environ 50 mL. Les mesures du pH et conductivité sont effectuées immédiatement ; pour la mesure de l'absorbance UV à 254 nm, on doit avant tout ajuster le pH de l'échantillon à 12.

Des expériences sont réalisées, dans deux réacteurs (en PVC) placés en série, pour déterminer l'effet de différentes conditions du procédé d'EC. Deux plaques d'acier carbone dans chaque réacteur (le premier de longueur 6,5 cm, de largeur 4,5 cm, et d'épaisseur 1 mm ; le deuxième réacteur de longueur 6,5 cm, de largeur 7 cm, et d'épaisseur 1 mm approximativement), servent comme une paire d'électrodes parallèles. Les plaques ont une aire de 72,28 cm². Durant les expériences, la solution est agitée. Le courant électrique est fourni par une alimentation en courant continu qui est opérée en mode de voltage constant égal à 5 V. Les solutions d'AH utilisées dans les expériences contiennent du NaCl qui est ajouté pour augmenter la conductivité de la solution.

Les électrodes sont insérées dans la solution et connectées à l'alimentation en courant continu. Pour les expériences dans lesquelles l'agitation est utilisée, l'agitateur est immergé dans la solution et commence à fonctionner avant que le potentiel ait été mis en marche. Après ce traitement, la suspension résultante est versée dans un flacon. Le pH de la suspension est mesuré, et des observations qualitatives sont faites. Les dernières observations comprennent la couleur et les caractéristiques des solides et la détermination de si ces solides sont attirés par un aimant permanent tenu à la main. Dans certaines expériences, où le mode de tension constante est utilisé, la susceptibilité magnétique, la majeure propriété, détermine

la faisabilité de séparation solide liquide par filtration magnétique après le séchage à température 60°C [192].

7.2.7 Techniques de caractérisation

Spectrophotométrie IRTF

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaison des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons au squelette. L'infrarouge analytique s'intéresse à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine $10\ 000\ \text{cm}^{-1} < \bar{\nu} < 10\ \text{cm}^{-1}$. La partie la plus accessible et la plus riche en information est celle du moyen infrarouge $4\ 000\ \text{cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400\ \text{cm}^{-1}$. Elle correspond au domaine des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, qui constituent de véritables empreintes des liaisons. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée: $4\ 000\ \text{cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400\ \text{cm}^{-1}$. Les produits analysés sont le dépôt après traitement et leur filtration. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105°C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

Analyse par HPLC

Dans le but de connaître l'éventuelle existence des produits intermédiaires de la BIEC de l'AH avec des électrodes en Al et acier inoxydable, on a procédé par l'analyse de la quantité de l'AH initial et restant à des intervalles de temps de la BI-EC fixés au préalable, par la méthode de chromatographie liquide à haute pression (HPLC). L'appareil utilisé de marque Shimadzu est constitué de quatre parties: le dégazeur, le chromatographe liquide, le détecteur et l'intégrateur, équipé d'une colonne Nucleosil 100-5 C18 ($125 \times 4,6\ \text{mm}^2$). La phase mobile est constituée d'un mélange de: 47% acétonitrile et 52% eau bi-distillée. La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 293 nm [193], déterminée par le spectrophotomètre UV – visible. Le débit de la phase mobile est réglé à $1,6\ \text{mL min}^{-1}$.

7.3 Résultats et discussions

Dans ce chapitre, les plans d'expériences ont été utilisés pour optimiser le nombre d'expériences et modéliser les résultats expérimentaux. L'Appendice B [194, 195] présente un aperçu sur les plans des expériences ainsi qu'une introduction au Logiciel HIDE 3 développé par M. Hicham Moussaoui et le Prof. Farrouk Hanane (Département de Mathématiques Appliquées, Faculté de Sciences de l'Ingénieur de notre Université) et un programme développé en utilisant le Logiciel Matlab.

7.3.1 Choix des réponses et facteurs

Pour atteindre les objectifs de cette étude, la première réponse adoptée est la concentration de l'AH. La deuxième réponse choisie est l'intensité de courant I . Les paramètres susceptibles d'influer sur la concentration de l'AH sont:

- Facteur 1: la tension U (V),
- Facteur 2: le pH de la solution,
- Facteur 3: la distance entre les électrodes d (cm),
- Facteur 4: la conductivité initiale de la solution ($\mu\text{S cm}^{-1}$),
- Facteur 5: le temps de séjour (min),
- Facteur 6: la nature des électrodes,
- Facteur 7: la concentration initiale de l'AH C_0 (mg L^{-1}),
- Facteur 8: la température T ($^{\circ}\text{C}$).
- Facteur 9: le débit d'écoulement Q (mL min^{-1}).

7.3.2 Domaine d'étude

L'objectif principal de l'étude est conséquemment d'obtenir une concentration de l'AH la plus faible possible. On choisit donc d'abord les niveaux des facteurs conduisant à une faible concentration. Le choix des facteurs inactifs a été fait selon les résultats de la littérature et nos expériences, soit:

- Facteur 3 (distance entre les électrodes): 1 cm,
- Facteur 4 (conductivité de la solution): 2 mS cm^{-1} ,
- Facteur 5 (temps de séjour (min)): 120 min,
- Facteur 6 (nature des électrodes): trois types d'électrodes: Fe, Al et acier inoxydable,
- Facteur 7 (concentration initiale de l'AH (C_0)): 15 et 20 mg L^{-1} ,
- Facteur 8 (température ambiante): $23\text{-}27^{\circ}\text{C}$,
- Facteur 9 (débit d'écoulement): 25 mL min^{-1} .

L'influence de débit sur l'efficacité de BI-EC en continu à éliminer l'AH est montrée dans le Tableau 7.2 et illustrée dans la Figure 7.8.

Tableau 7.2 Réduction d'AH en fonction de débit d'écoulement Q et densité de courant i .

Q (mL min ⁻¹)	t_s (min)	Densité de courant i (A m ⁻²)	Abs UV à 254 nm	R (%)
10	100	91,31	0,101	78
20	50	105,14	0,115	75
30	33	130,04	0,118	74
40	25	141,11	0,297	35
50	20	145,23	0,442	4

Le Tableau 7.2 et la Figure 7.8 montrent que plus le débit d'écoulement de la solution d'AH est élevé plus l'efficacité du procédé BI-EC diminue. Le temps de séjour t_s (min) est calculé en divisant le volume des deux réacteurs d'EC (2×500 mL, soit 1000 mL) par le débit Q (mL min⁻¹). La Figure 7.8 montre un palier quasi constant pour un débit de 10 à 30 mL min⁻¹ puis, une chute d'efficacité au-delà de 30 mL min⁻¹ pour s'annuler pratiquement quand le débit est aux alentours de 50 mL min⁻¹.

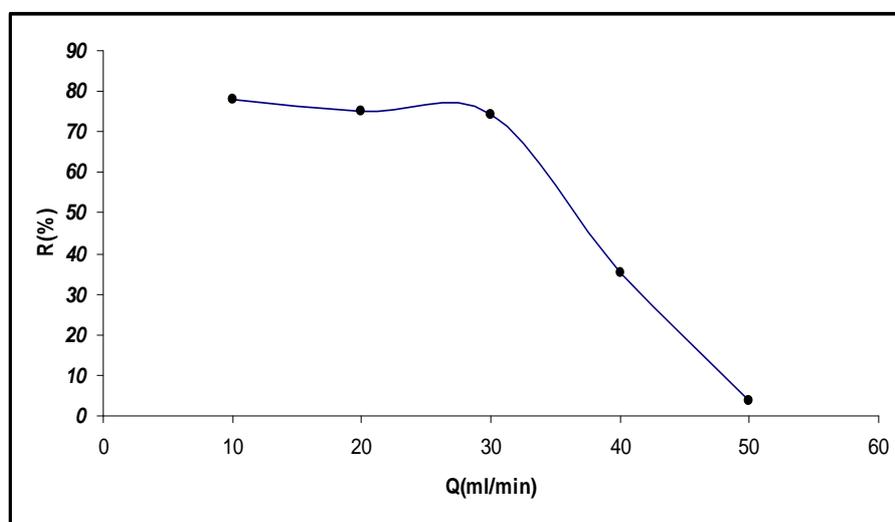


Figure 7.8 Réduction de l'AH par BI-EC en fonction du débit d'écoulement en continu (pH 12 et $U = 11,5$ V).

Par conséquent, le débit d'écoulement est fixé à 25 mL min⁻¹ (soit un temps de séjour t_s de l'ordre de 40 min) pour la suite des expériences.

7.3.3 Plan de Doehlert pour 2 facteurs

7.3.3.1 Introduction

Le but est de chercher à pouvoir prévoir, en tout point intérieur au domaine expérimental, la valeur de la réponse sans être obligé d'effectuer l'expérience. Pour cela, il faut trouver les relations existantes entre les facteurs et la réponse. Ceci est souvent obtenu en modélisant le phénomène, c'est-à-dire en le simplifiant sous la forme d'un modèle mathématique. On prend l'exemple du modèle de Doehlert [194, 195].

Doehlert a proposé un plan qui nécessite seulement sept expériences. Il est donc très économique. Le premier facteur est à cinq niveaux et le second à trois niveaux et il est préférable de choisir la variable avec l'effet le plus grand comme le premier facteur. Ces plans ont été imaginés pour interpréter les réponses obtenues avec un modèle du second degré tout en effectuant un minimum d'essais.

Les calculs nécessaires à l'établissement du modèle du second degré et à l'utilisation des statistiques d'évaluation ne peuvent pas être réalisés à la main. L'usage d'un ordinateur et d'un logiciel spécialisé est absolument indispensable. Cet aspect est pris en considération en utilisant deux logiciels HIDE 3 et Matlab (*cf.* Appendice A).

7.3.3.2 Préparation de l'expérience

L'objectif principal de l'étude est, ainsi donc, d'obtenir une concentration d'AH la plus faible possible. Dans ce qui suit, l'influence des deux facteurs actifs dans le cas du procédé d'EC est étudiée.

7.3.3.3 Choix des deux facteurs

On retient les deux facteurs qui influencent la concentration en AH:

- Facteur 1: le pH de la solution ;
- Facteur 2: la tension U (V).

7.3.3.4 Domaine d'étude

Le Tableau 7.3 indique les niveaux hauts et bas de chaque facteur.

Tableau 7.3 Domaine d'étude du plan de Doehlert.

Facteur	Niveau -1	Niveau +1
pH de la solution	4	12
Tension U (V)	5	18

7.3.3.5 Choix des réponses

Réponse principale: La concentration de l'AH.

Réponse secondaire: L'intensité de courant I .

7.3.3.6 Choix du plan expérimental

On décide de réaliser un plan du deuxième degré: un plan de Doehlert classique à deux facteurs.

7.3.3.7 Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé des plans de Doehlert est, en général, un modèle du second degré avec interactions d'ordre deux ; pour deux facteurs, on a:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 \quad (7.2)$$

7.3.4 Expérimentation

Les deux facteurs à savoir le pH de la solution et la tension de la cellule sont étudiés: les autres facteurs sont maintenus inactifs ; trois points sont prévus au centre pour vérifier la reproductibilité ; les points sont répartis de manière régulière dans le domaine expérimental. Les points expérimentaux forment un hexagone régulier: trois points au centre et six aux sommets de l'hexagone (cf. Figure B.5 en Appendice B).

Les résultats des essais sont rassemblés dans les Tableaux 7.4-9. L'examen des résultats obtenus dans ces Tableaux montre que la concentration de certains essais est proche de l'objectif, et que la concentration finale de ces essais est inférieure à 8 mg L^{-1} (pourcentage de réduction supérieure à 70%).

Tableau 7.4 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en Al.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant	Absorbance	Concentration	Réduction
	pH	U (V)	pH	U (V)	pH	i (A m^{-2})	Abs	C (mg L^{-1})	R (%)
1	8	11,5	0	0	10,50	124,51	0,172	7,16666	52,22
2	12	11,5	+1	0	11,55	190,92	0,121	5,04167	66,39
3	10	17,129	+0,5	+0,866	10,22	125,90	0,139	5,79167	61,39
4	6	17,129	-0,5	+0,866	10,50	197,84	0,113	4,70833	68,61
5	4	11,5	-1	0	9,04	257,33	0,109	4,54167	69,72
6	6	5,871	-0,5	-0,866	10,10	149,41	0,101	4,20833	71,94
7	10	5,871	+0,5	-0,866	11,55	77,47	0,156	6,50000	56,67
8	8	11,5	0	0	10,51	124,52	0,172	7,16667	52,22
9	8	11,5	0	0	10,52	124,53	0,172	7,16668	52,22

Le Tableau 7.4 présente les expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en Al. La réduction de la concentration en AH est partout supérieure à

50% du fait que le dispositif expérimental est composé de deux réacteurs d'EC placés en série. Comme prévu, le pH acide produit pratiquement les meilleures réductions puisque pour pH 4 et 6 les réductions sont aux alentours de 70%. Une particularité significative à noter dans ces expériences est que le pH 12 produit une réduction non négligeable étant donné qu'il atteint 66% ; ceci peut s'expliquer par le fait que le second réacteur d'EC reçoit pratiquement une solution d'AH qui a déjà franchi l'étape de la solution *bien dissoute* à pH 12 vers l'étape de solution *quasi déstabilisée*.

Tableau 7.5 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en Al.

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant	Absorbance	Concentration	Réduction
	pH	U (V)	pH	U (V)	pH	i (A m^{-2})	Abs	C (mg L^{-1})	R (%)
1	8	11,5	0	0	10,45	138,35	0,207	8,34677	58,26
2	12	11,5	+1	0	11,50	161,87	0,172	6,93548	65,32
3	10	17,129	+0,5	+0,866	10,17	152,18	0,21	8,46774	57,66
4	6	17,129	-0,5	+0,866	10,51	199,22	0,149	6,00806	69,95
5	4	11,5	-1	0	9,01	257,33	0,15	6,04838	69,75
6	6	5,871	-0,5	-0,866	10,05	159,41	0,158	6,37096	68,14
7	10	5,871	+0,5	-0,866	11,50	75,40	0,168	6,77419	66,12
8	8	11,5	0	0	10,47	138,36	0,207	8,34678	58,26
9	8	11,5	0	0	10,48	138,37	0,207	8,34679	58,26

Le Tableau 7.5 présente les expériences du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ avec électrodes en Al. Les résultats de ces expériences sont quasi similaires à ceux trouvés pour la concentration d'AH à $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$. Dans ces expériences, le faible écart de 5 mg L^{-1} ne se traduit pas nettement en termes d'efficacité du procédé d'EC.

Tableau 7.6 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal) avec électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant	Absorbance	Concentration	Réduction
	pH	U (V)	pH	U (V)	pH	i (A m^{-2})	Abs	C (mg L^{-1})	R (%)
1	8	11,5	0	0	10,20	135,58	0,215	8,66935	56,65
2	12	11,5	+1	0	11,53	141,11	0,162	6,53225	67,33
3	10	17,129	+0,5	+0,866	10,20	175,70	0,139	5,60483	71,97
4	6	17,129	-0,5	+0,866	10,31	142,50	0,113	4,55645	77,21
5	4	11,5	-1	0	8,88	146,65	0,103	4,15322	79,23
6	6	5,871	-0,5	-0,866	9,95	88,54	0,109	4,39516	78,02
7	10	5,871	+0,5	-0,866	10,10	60,87	0,172	6,93548	65,32
8	8	11,5	0	0	9,97	136,96	0,216	8,70967	56,45
9	8	11,5	0	0	10,15	138,35	0,217	8,75000	56,25

Le Tableau 7.6 présente les expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal) avec électrodes en Al. Dans ces expériences, le TM est introduit avant les deux

réacteurs d'EC en faisant passer la solution d'AH dans un réacteur hélicoïdal entouré du champ magnétique. Une amélioration de 10% est apportée par le TM au pH 4 et 6, tandis qu'aux autres pH l'effet du TM est presque inexistant.

Tableau 7.7 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant	Absorbance	Concentration	Réduction
	pH	U (V)	pH	U (V)	pH	i (A m^{-2})	Abs	C (mg L^{-1})	R (%)
1	8	11,5	0	0	9,98	62,25	0,2	8,33333	58,33
2	12	11,5	+1	0	11,67	88,54	0,157	6,54166	67,29
3	10	17,129	+0,5	+0,866	10,25	179,85	0,175	7,29166	63,54
4	6	17,129	-0,5	+0,866	9,89	76,09	0,119	4,95833	75,20
5	4	11,5	-1	0	8,87	58,10	0,121	5,04166	74,79
6	6	5,871	-0,5	-0,866	9,91	96,84	0,15	6,25000	68,75
7	10	5,871	+0,5	-0,866	10,13	55,34	0,183	7,62500	61,87
8	8	11,5	0	0	9,92	63,64	0,201	8,37500	58,12
9	8	11,5	0	0	10,05	65,02	0,202	8,41666	57,91

Le Tableau 7.7 présente les expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en Al. L'apport du TM dans les conditions de trajet direct (où la solution d'AH arrivant du bac de stockage, reste dans le flacon (500 mL) qui est entouré d'une bobine électrique lui transmettant un champ magnétique) semble peu important comme prévue par la littérature (*cf.* Chapitre 5).

Tableau 7.8 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en fer ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant	Absorbance	Concentration	Réduction
	pH	U (V)	pH	U (V)	pH	i (A m^{-2})	Abs	C (mg L^{-1})	R (%)
1	8	11,5	0	0	9,85	94,07	0,195	8,12500	59,37
2	12	11,5	+1	0	12,05	113,44	0,185	7,70833	61,45
3	10	17,129	+0,5	+0,866	9,40	152,18	0,186	7,75000	61,25
4	6	17,129	-0,5	+0,866	9,81	244,88	0,201	8,37500	58,12
5	4	11,5	-1	0	8,91	138,35	0,202	8,41667	57,91
6	6	5,871	-0,5	-0,866	8,83	47,03	0,195	8,12500	59,37
7	10	5,871	+0,5	-0,866	8,90	98,22	0,31	12,91667	35,41
8	8	11,5	0	0	9,86	95,47	0,195	8,12500	59,37
9	8	11,5	0	0	9,87	95,44	0,195	8,12500	59,37

Le Tableau 7.8 présente les expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes en Fe. Ce qui est étonnant dans ces résultats, est qu'en premier lieu la réduction tend globalement à diminuer en comparaison avec les électrodes en Al et en second lieu le maximum d'abattement d'absorbance se déplace vers le pH 12:

- Pour une solution d'AH à 20 mg L^{-1} , où il s'agit de macromolécules organiques, le mécanisme clé d'élimination d'AH est avant tout le passage de l'état dissous vers l'état colloïdal par neutralisation de charges avec H^+ (quand le pH est acide) et les espèces cationiques métalliques (Fe^{2+} ou Al^{3+}) en formant des complexes humiques métalliques. Ces colloïdes s'adsorbent les uns sur les autres pour constituer des floccs. Les colloïdes et les floccs subissent soit une flottation (en s'accrochant aux bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ produit à la cathode) soit une décantation. Puisque la macromolécule humique est relativement légère (par rapport aux particules colloïdales argileuses) et Al l'est également (par rapport à Fe), le mécanisme de flottation à électrodes en Al apparaît le plus performant devant le mécanisme de décantation à électrodes en Fe.

- D'autre part, le maximum d'abattement d'absorbance se déplace vers le pH 12 avec les électrodes en fer (Tableau 7.8). Quand le pH est alcalin, l'EC produit beaucoup plus de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ que $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Tableau 7.9 Matrice d'expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes mixtes: anode en acier inoxydable et cathode en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Numéro d'essai	Variables naturelles		Variables codées		pH final	Densité de courant $i \text{ (A m}^{-2}\text{)}$	Absorbance Abs	Concentration $C \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	Réduction R (%)
	pH	$U \text{ (V)}$	pH	$U \text{ (V)}$					
1	8	11,5	0	0	10,27	95,46	0,211	8,50806	57,45
2	12	11,5	+1	0	11,67	114,83	0,175	7,05645	64,71
3	10	17,129	+0,5	+0,866	11,39	157,71	0,166	6,69354	66,53
4	6	17,129	-0,5	+0,866	11,64	246,26	0,131	5,28225	73,58
5	4	11,5	-1	0	9,09	148,03	0,152	6,12903	69,35
6	6	5,871	-0,5	-0,866	10,15	45,65	0,185	7,45967	62,70
7	10	5,871	+0,5	-0,866	10,55	105,14	0,227	9,15322	54,23
8	8	11,5	0	0	10,29	95,46	0,187	7,54032	62,29
9	8	11,5	0	0	10,35	95,46	0,216	8,70967	56,45

Le Tableau 7.9 présente les expériences du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet direct) avec électrodes mixtes: anode en acier inoxydable et cathode en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). Le fait de remplacer l'anode en Al (Tableau 7.7) avec une anode en acier inoxydable ne semble pas influencer grandement l'évolution de l'efficacité du procédé. Quand l'anode est en acier inoxydable, Al^{3+} n'est pas produit par l'anode mais le champ électrique agit toujours par son effet oxydatif sur les macromolécules humiques.

7.3.5 Modélisation

La concentration de l'AH est la clef de l'efficacité du procédé. La modélisation mathématique et sa vérification sont menées selon le schéma suivant:

- Calcul des coefficients et de leurs écarts-types ;
- Tests statistiques (test de validité): le R^2 et le diagramme de résidus ;
- Tracé des surfaces de réponses et des courbes d'isoréponses ;
- Tracé des courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction.

7.3.5.1 Établissement des modèles

La matrice de calcul est une matrice (9,6) puisqu'il y a 9 essais et 6 coefficients dans le modèle postulé. Les résultats des essais sont entrés dans l'ordinateur (injectés dans le Logiciel HIDE 3) et celui-ci retourne les coefficients après les avoir calculés. Les Figures 7.9-12 montrent l'effet de chaque coefficient. Ces coefficients permettent d'établir les modèles prédictifs du second degré. Les erreurs expérimentales commises sur les réponses mesurées se transmettent aux coefficients du modèle et aux réponses calculées.

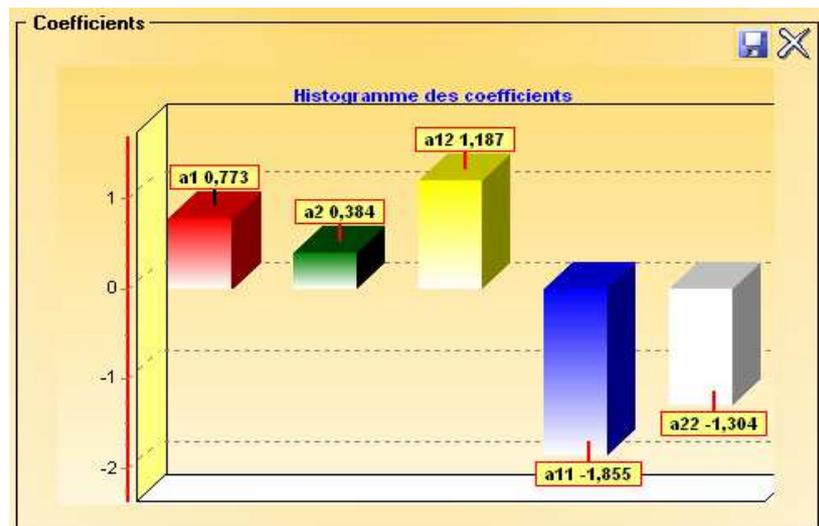


Figure 7.9 Histogramme des effets et des interactions du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

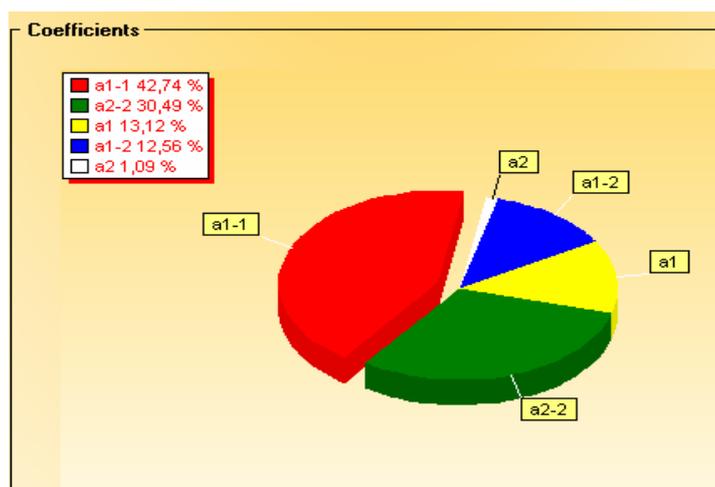


Figure 7.10 Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de Doehlert pour BI-EC à $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$.

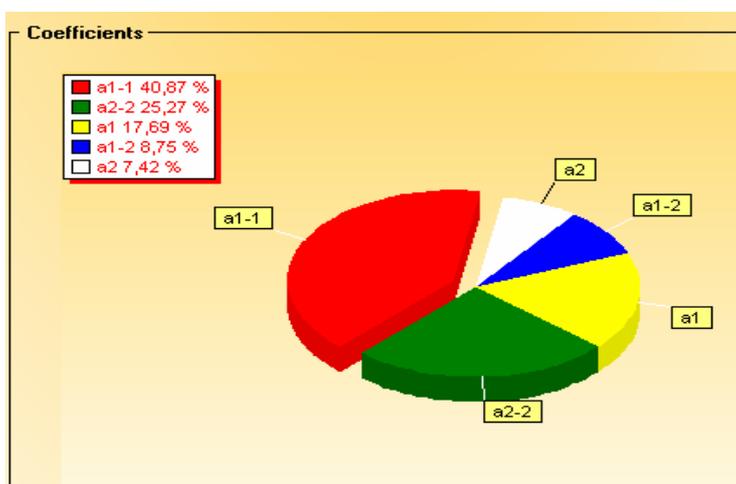


Figure 7.11 Diagramme sectoriel des effets et des interactions du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en Al.

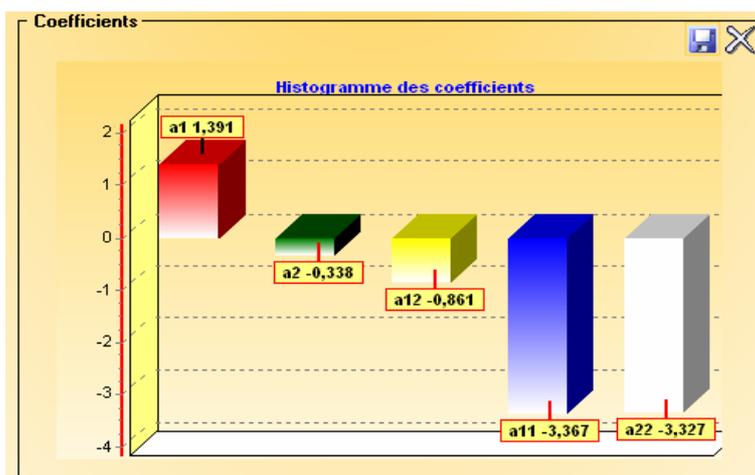


Figure 7.12 Histogramme des effets et des interactions du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en Al.

Les Tableaux 7.10-11 rassemblent les valeurs des coefficients et des écarts-types des coefficients du plan de Doehlert résultants du Logiciel HIDE 3.

Tableau 7.10 Coefficients et écart-types des coefficients pour BI-EC pour $C_0 = 15$ et 20 mg L^{-1} .

Coefficients	BI-EC ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$)	BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$)
a_0	$7,1667 \pm 0,39$	$8,3468 \pm 0,27$
a_1	$0,7292 \pm 0,39$	$0,7729 \pm 0,27$
a_2	$-0,0601 \pm 0,39$	$0,3841 \pm 0,27$
a_{12}	$-0,6977 \pm 0,78$	$1,1873 \pm 0,54$
a_{11}	$-2,3750 \pm 0,62$	$-1,8548 \pm 0,43$
a_{22}	$-1,6945 \pm 0,62$	$-1,3038 \pm 0,43$

Tableau 7.11 Coefficients et écart-types des coefficients pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal et direct: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Coefficients	TM-BIEC (trajet hélicoïdal)	TM-BIEC (trajet direct)
a_0	$8,7097 \pm 0,17$	$8,3750 \pm 0,30$
a_1	$1,3911 \pm 0,17$	$1,1181 \pm 0,30$
a_2	$-0,3376 \pm 0,17$	$-0,4691 \pm 0,30$
a_{12}	$-0,8614 \pm 0,33$	$0,5533 \pm 0,60$
a_{11}	$-3,3669 \pm 0,26$	$-2,5833 \pm 0,48$
a_{22}	$-3,3268 \pm 0,26$	$-1,5973 \pm 0,48$

7.3.5.2 Évaluation des modèles

Analyse des variances

L'analyse des variances est présentée dans les Figures 7.13-16.

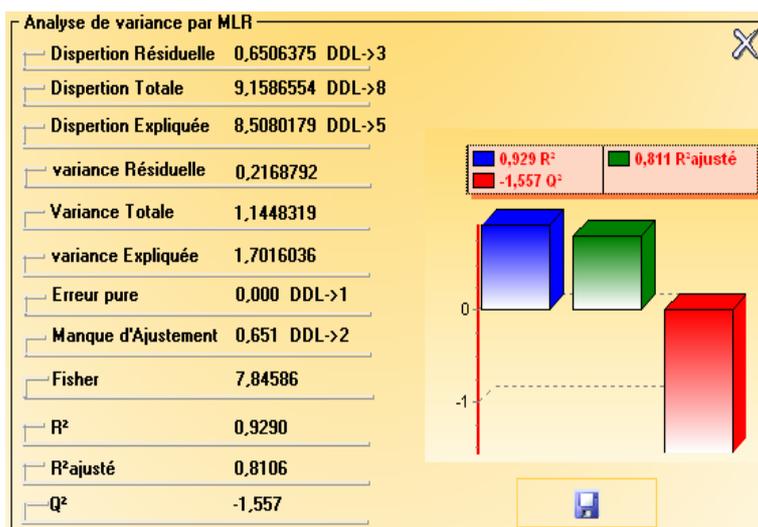


Figure 7.13 Analyse des variances du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

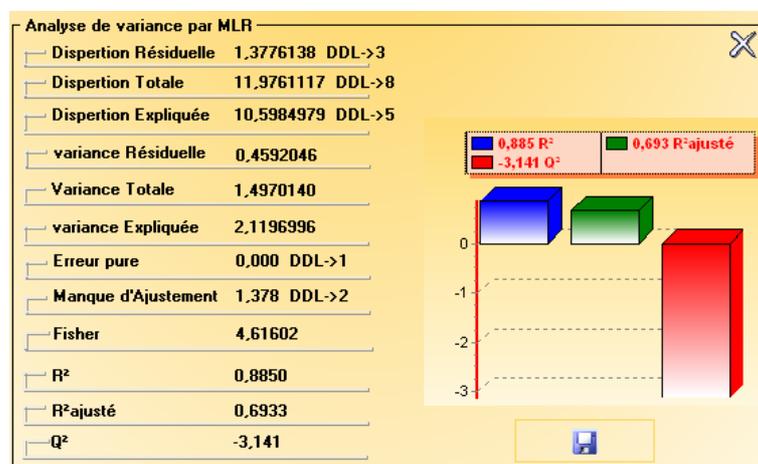


Figure 7.14 Analyse des variances du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$).

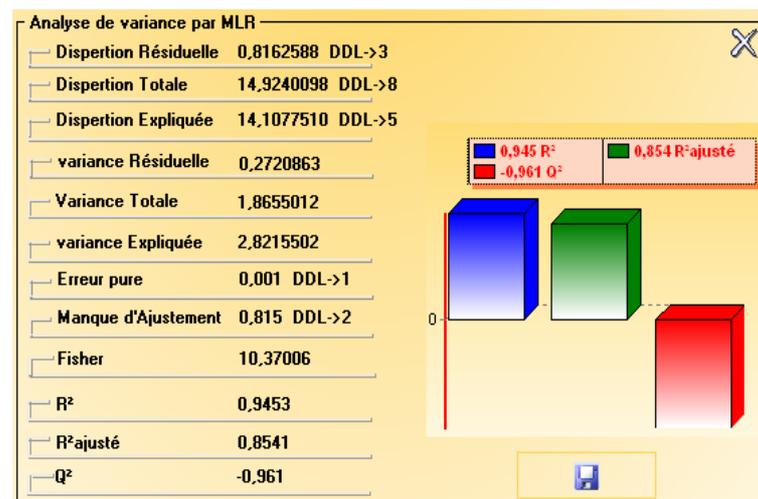


Figure 7.15 Analyse des variances du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

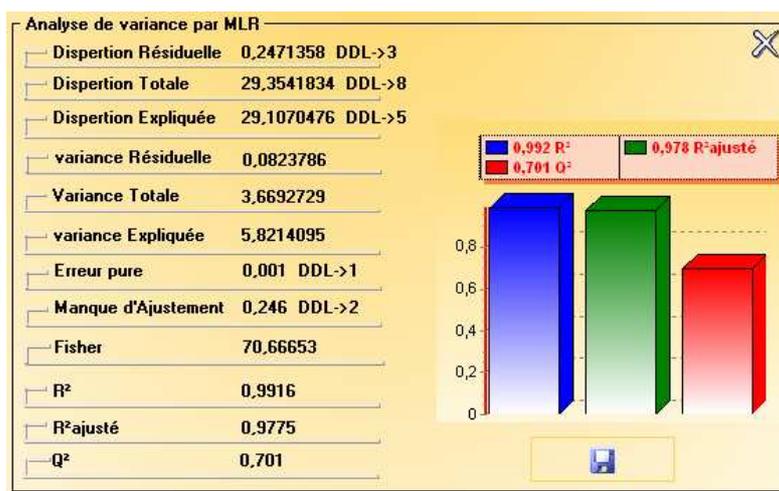


Figure 7.16 Analyse des variances du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Effectuons le test statistique qui a été défini par la relation (B.8) (cf. Appendice A). Pour le R^2 , c'est le Logiciel HIDE 3 qui donne directement cette valeur. Le R^2 , égal à 0,8850, est obtenu par BI-EC de l'AH à une concentration initiale 15 mg L^{-1} et le R^2 , égal à 0,9290, est obtenu pour une concentration initiale égale à 20 mg L^{-1} .

Les valeurs du coefficient R^2 obtenues par TM-BIEC de l'AH (Tableau 7.11) montrent que le modèle de Doehlert illustre parfaitement les données expérimentales obtenues par ce procédé.

La valeur du pH 4 correspondant au pH optimal pour BI-EC de l'AH pour les deux concentrations 15 et 20 mg L^{-1} . En effet, on peut atteindre une concentration optimale à $1,730 \text{ mg L}^{-1}$ par BI-EC de l'AH, si on maintient le pH à 4 et on fixe la tension à 5 V pour une concentration initiale égale à 15 mg L^{-1} .

Analyse des résidus

Pour s'assurer que le modèle du second degré peut être accepté, les diagrammes des résidus sont tracés. Les Tableaux 7.12-15 présentent les valeurs des résidus pour les différentes conditions expérimentées.

Tableau 7.12 Résidus pour BI-EC ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$).

	Y	Y-prédite	résidus
Essai N°1	7,16666	7,167	0,000
Essai N°2	5,04167	5,521	-0,479
Essai N°3	5,79167	5,313	0,479
Essai N°4	4,70833	5,187	-0,479
Essai N°5	4,54167	4,063	0,479
Essai N°6	4,20833	4,687	-0,479
Essai N°7	6,5	6,021	0,479
Essai N°8	7,16667	7,167	0,000
Essai N°9	7,16668	7,167	0,000

Tableau 7.13 Résidus pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

	Y	Y-prédite	résidus
Essai N°1	8,34677	8,347	0,000
Essai N°2	6,93548	7,265	-0,329
Essai N°3	8,46774	8,138	0,329
Essai N°4	6,00806	6,337	-0,329
Essai N°5	6,04838	5,719	0,329
Essai N°6	6,37096	6,700	-0,329
Essai N°7	6,77419	6,445	0,329
Essai N°8	138,36	138,360	0,000
Essai N°9	138,37	138,360	0,010

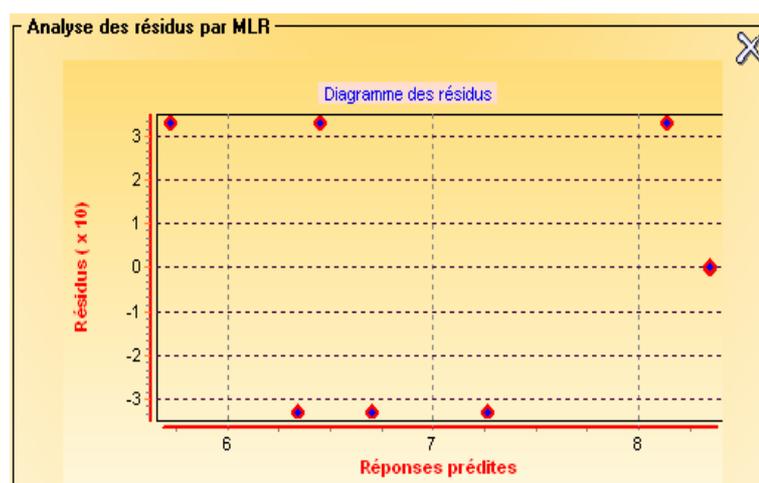
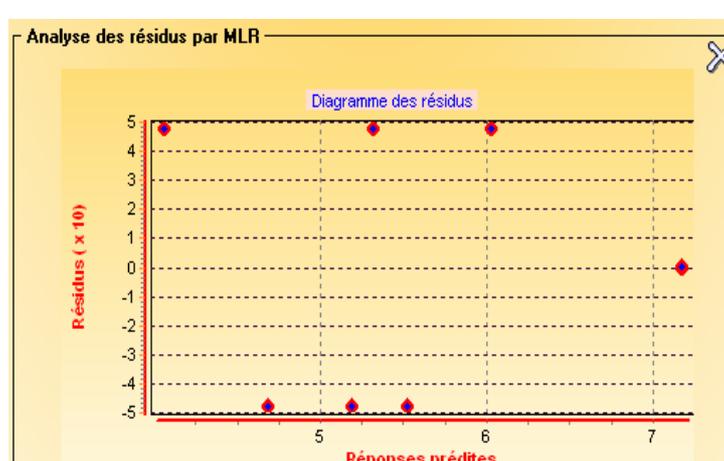
Tableau 7.14 Résidus pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

	Y	Y-prédite	résidus
Essai N°1	8,33333	8,375	-0,042
Essai N°2	6,54166	6,910	-0,368
Essai N°3	7,29166	6,924	0,368
Essai N°4	4,95833	5,326	-0,368
Essai N°5	5,04166	4,674	0,368
Essai N°6	6,25	6,618	-0,368
Essai N°7	7,625	7,257	0,368
Essai N°8	8,375	8,375	0,000
Essai N°9	8,41666	8,375	0,042

Tableau 7.15 Résidus pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

	Y	Y-prédite	résidus
Essai N°1	8,66935	8,710	-0,040
Essai N°2	6,53225	6,734	-0,202
Essai N°3	5,60483	5,403	0,202
Essai N°4	4,55645	4,758	-0,202
Essai N°5	4,15322	3,952	0,202
Essai N°6	4,39516	4,597	-0,202
Essai N°7	6,93548	6,734	0,202
Essai N°8	8,70967	8,710	0,000
Essai N°9	8,75	8,710	0,040

Sur des graphiques, les valeurs des résidus sont portées en fonction des réponses prédites (Figures 7.17-20). Les valeurs des résidus sont faibles et leurs dispersions ne présentent pas vraiment de tendance particulière. Nous considérons que rien de spécial n'apparaît sur ces graphiques et que les résidus sont bien répartis au hasard. Ces modèles expliquent convenablement les résultats expérimentaux.

Figure 7.17 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).Figure 7.18 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$).

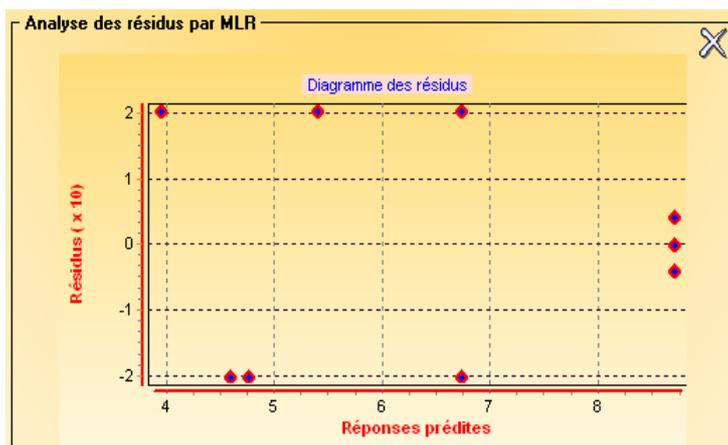


Figure 7.19 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet hélicoïdal: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

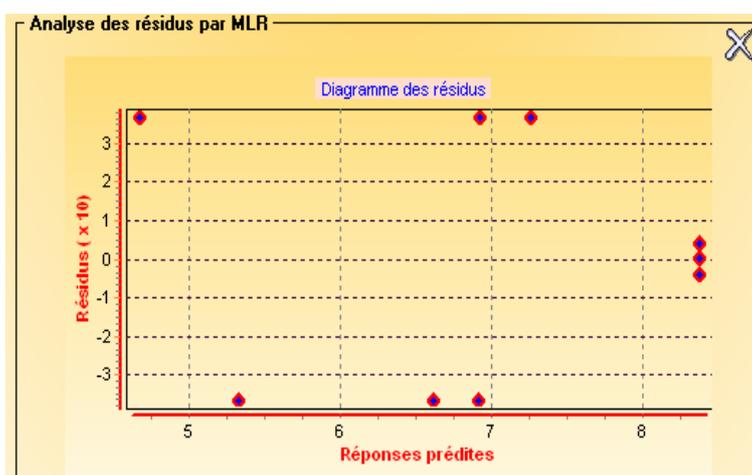


Figure 7.20 Diagramme des résidus du plan de Doehlert pour TM-BIEC à trajet direct: utilisant électrodes en Al ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

7.3.5.3 Tracé des surfaces de réponses et des courbes d'isoréponses

Les deux modèles, que nous avons déterminés précédemment, nous permettent de tracer les surfaces de réponses (Logiciel Matlab) et les courbes d'isoréponses (Logiciel HIDE 3).

La Figure 7.21 montre que l'on peut obtenir une concentration inférieure à $3,612 \text{ mg L}^{-1}$. Il faut choisir un pH et une tension de manière à se trouver dans la bonne zone. La concentration la plus faible est atteinte pour (Figure 7.21):

$x_1 = 1,149$ soit en unité normale $\text{pH} = 4$;

$x_2 = 18$ soit en unité normale $U = 18 \text{ V}$;

$y = 1,149 \text{ mg L}^{-1}$ (la réponse prédite).

De même pour la Figure 7.22 représentant les courbes de surfaces d'isorréponses, on obtient l'optimum suivant:

$x_1 = 4$ soit en unité normale $\text{pH} = 4$;

$x_2 = 18$ soit en unité normale $U = 18 \text{ V}$;

La réponse est alors égale à $y_1 = 3,612 \text{ mg L}^{-1}$ (Figure 7.22).

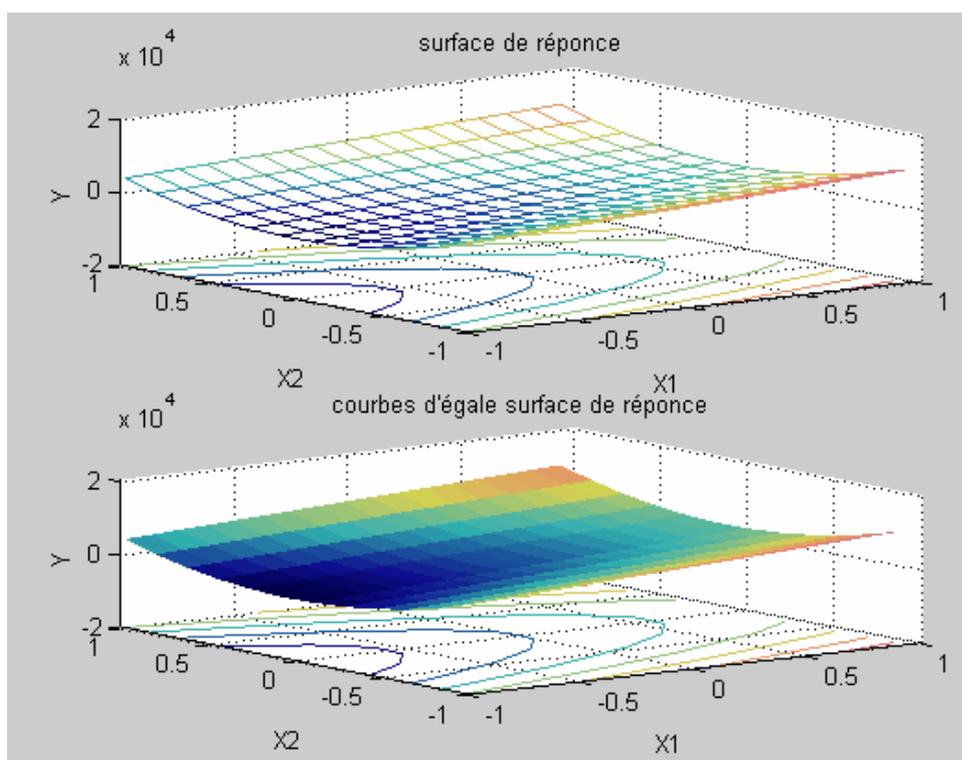


Figure 7.21 Surface de réponses du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

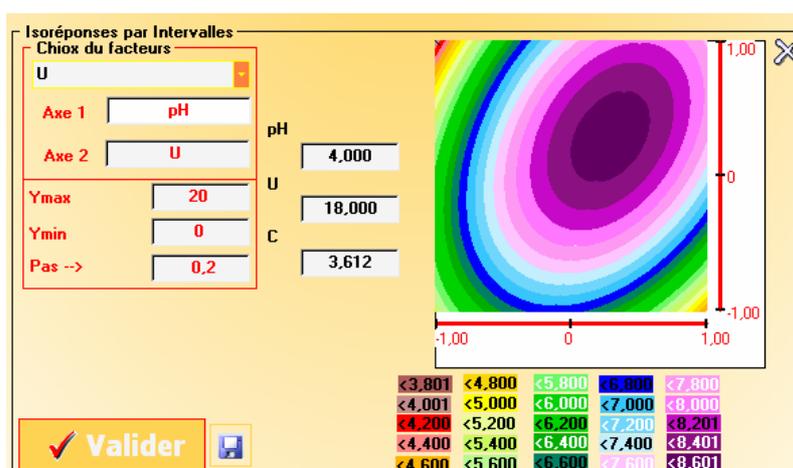


Figure 7.22 Courbes d'isorréponses du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

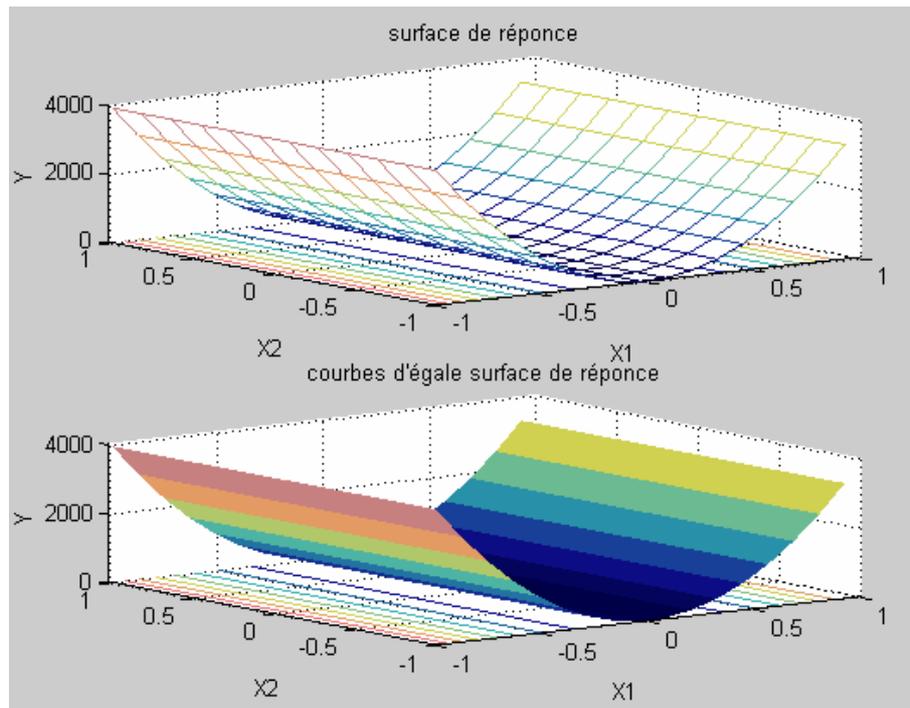


Figure 7.23 Surface de réponses du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).

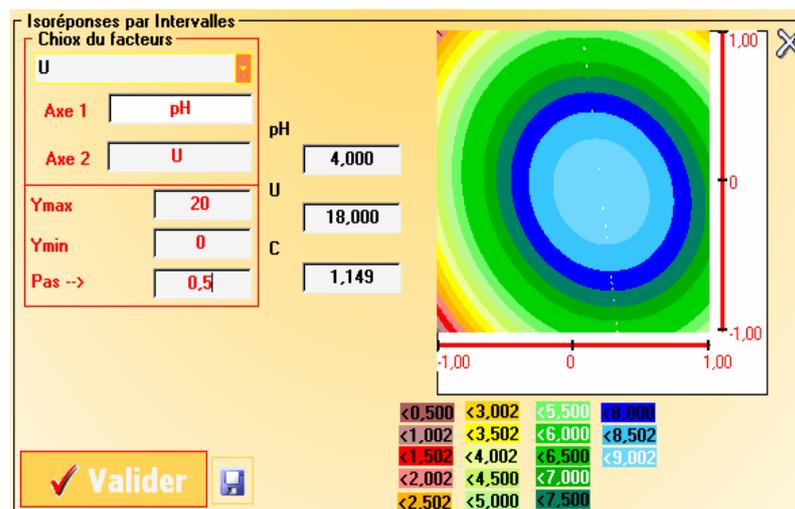


Figure 7.24 Courbes d'isorréponses du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).

Ces résultats sont très satisfaisants puisqu'on trouve de faibles valeurs de concentrations qui sont prédites par ces modèles ; ainsi donc, l'objectif de l'étude est largement atteint.

7.3.5.4 Tracé des courbes de niveaux de la fonction d'erreur de prédiction

On peut tracer les courbes d'égale erreur de prédiction dans le plan $\text{pH} \times U$. La fonction d'erreur de prédiction indique le gain ou la perte de précision de la réponse par rapport à la réponse mesurée. Les Figures 7.25-26 donnent un aperçu sur la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

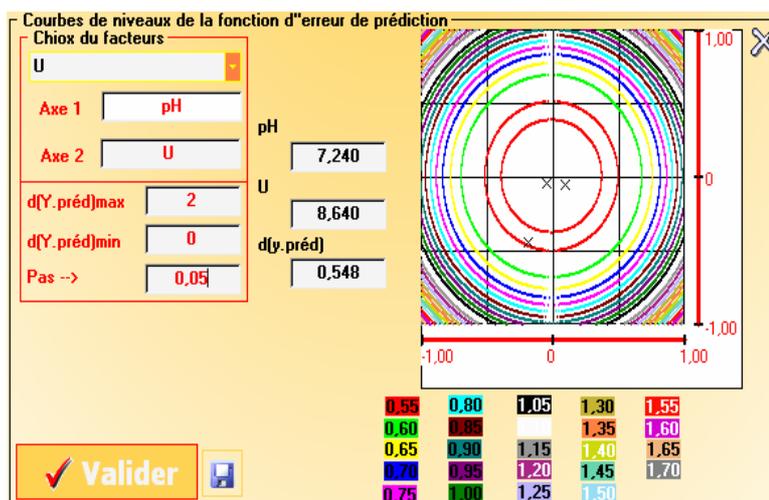


Figure 7.25 Courbes d'égal erreur de prédiction du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

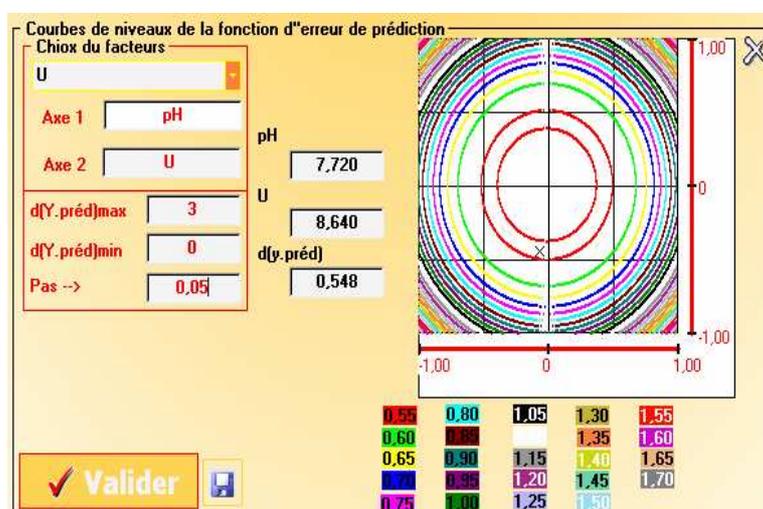


Figure 7.26 Courbes d'égal erreur de prédiction du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).

Les courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction sont des cercles dont le centre est situé à l'origine des axes de coordonnées. L'erreur de prédiction est la même pour des points situés à égale distance du centre du domaine d'étude. La précision sur les réponses calculées est meilleure au centre que sur les sommets du domaine d'étude. On évite donc de faire des prévisions dans les régions où la fonction d'erreur de prédiction est supérieure à l'unité.

7.3.5.5 Tracé des courbes isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique

Les deux modèles, déterminés précédemment, permettent de tracer les courbes isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique. La Figure 7.21 montre que l'on peut obtenir une concentration inférieure à 4,513. Il faut choisir un pH et une tension de

manière à se trouver dans la bonne zone. La concentration la plus faible est atteinte pour (Figure 7.27):

$x_1 = 4$ soit en unité normale $\text{pH} = 4$;

$x_2 = 17,935$ soit en unité normale $U = 17,935 \text{ V}$;

$y_1 = 1,120 \text{ mg L}^{-1}$ (la réponse prédite).

$y_2 = 129,775 \text{ A m}^{-2}$ (la réponse prédite).

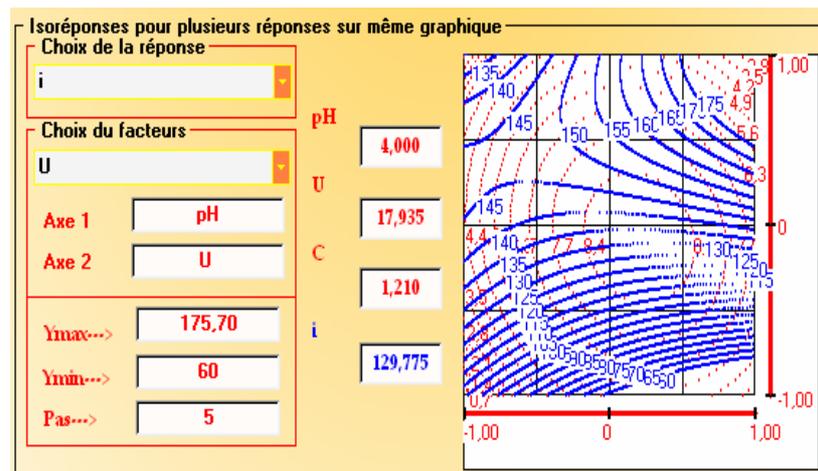


Figure 7.27 Courbes d'isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique du plan de Doehlert pour TM-BIEC (trajet hélicoïdal).

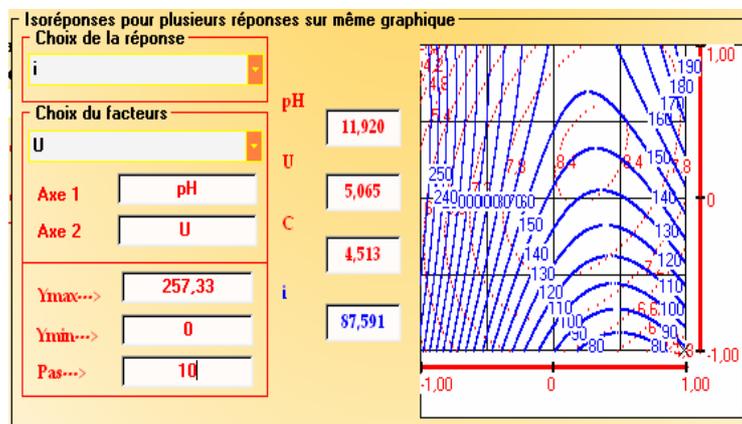


Figure 7.28 Courbes d'isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique du plan de Doehlert pour BI-EC ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

De même pour la Figure 7.28 représentant les isoréponses pour plusieurs réponses sur le même graphique, on obtient l'optimum suivant (Figure 7.28):

$x_1 = 11,920$ soit en unité normale $\text{pH} = 11,920$;

$x_2 = 5,056$ soit en unité normale $U = 5,056 \text{ V}$;

La réponse est alors égale à $y_1 = 4,513 \text{ mg L}^{-1}$ et $y_2 = 87,591 \text{ A m}^{-2}$.

Ces résultats sont très satisfaisants puisqu'on trouve les faibles valeurs de concentration d'AH et les valeurs de tension de courant qui sont prédites par ces modèles.

7.3.5.6 Conclusion sur l'étude par plans d'expériences

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes de résidus permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour représenter les résultats expérimentaux et de faire des prévisions dans le domaine d'étude. Pour obtenir de faibles concentrations en AH, il faudra respecter les conditions déterminées précédemment.

Le deuxième procédé examiné dans nos expériences est le procédé de TM-BIEC qui utilise l'application d'un champ magnétique par trajet direct ou indirect (hélicoïdal). Les valeurs de R^2 , point optimal, tension optimale ainsi que les valeurs des coefficients pour BIEC et TM-BIEC sont rapportées dans le Tableau 7.16. Les valeurs de R^2 montrent que le modèle de Doehlert représente bien les données expérimentales.

7.3.6 Interprétations chimiques

7.3.6.1 Électrodes en fer

Le dégagement intense des bulles de H_2 au niveau de la cathode et le dégagement faible d' O_2 à l'anode et l'apparition de flocons de couleur verte à noir $Fe(OH)_{2(s)}$ [181] sont dus aux réactions suivantes:

Anode:



Solution:



Cathode:



Total:



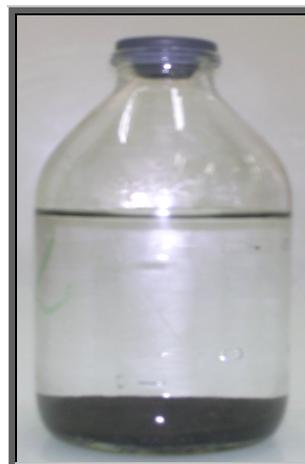
La réaction (7.7) tient compte de la production observée de l'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode et de l'apparition de la couleur verte à noir $Fe(OH)_{2(s)}$ en solution. La cathode côté de l'anode qui commença à noircir: c'est de l'oxyde ferreux qui s'y dépose [180].

Tableau 7.16 Tableau récapitulatif d'analyse des variances, point optimal, tension optimale et les coefficients des procédés BI-EC et TM-BIEC.

		Procédé											
		BI-EC				TM-BIEC							
		15 mg L ⁻¹		20 mg L ⁻¹		Trajet hélicoïdal		Trajet direct					
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Fe	Fe	Inox	Al
Coefficients du modèle	a_0	7,1667 ± 0,39	8,3468 ± 0,27	8,3468 ± 0,27	8,3750 ± 0,30	8,1250 ± 0,66	8,2527 ± 0,42						
	a_1	0,7292 ± 0,39	0,7729 ± 0,27	0,7729 ± 0,27	1,1181 ± 0,30	0,4583 ± 0,66	0,8266 ± 0,42						
	a_2	-0,0601 ± 0,39	0,3841 ± 0,27	0,3841 ± 0,27	-0,4691 ± 0,30	-1,4194 ± 0,66	-1,3387 ± 0,42						
	a_{12}	-0,6977 ± 0,78	1,1873 ± 0,54	1,1873 ± 0,54	0,5533 ± 0,60	-3,1274 ± 1,33	-0,1630 ± 0,84						
	a_{11}	-2,3750 ± 0,62	-1,8548 ± 0,43	-1,8548 ± 0,43	-2,5833 ± 0,48	-0,0625 ± 1,05	-1,6599 ± 0,66						
	a_{22}	-1,6945 ± 0,62	-1,3038 ± 0,43	-1,3038 ± 0,43	-1,5973 ± 0,48	1,5765 ± 1,05	-0,9208 ± 0,66						
Points optimaux	X ₁	4	11,920	4	4	12	4,040						
	X ₂	5	5,095	17,935	17,935	18	17,935						
	Y ₂	226,591	87,591	129,775	130	144,104	347,353						
Analyse des variances	R ²	0,8850	0,9290	0,9916	0,9453	0,8125	0,8768						
	R	0,9407	0,9638	0,9957	0,9722	0,9013	0,9363						
	R ² ajusté	0,6933	0,8106	0,9775	0,8541	0,5001	0,6715						
	Q ²	-3,141	-1,557	0,701	-0,961	-5,748	-1,368						
Concentration optimale	Y ₁	1,730	3,612	1,210	2,096	5,551	3,739						
Réduction optimale	R (%)	88,47	84,94	93,95	89,52	72,24	81,30						



AH avant traitement



AH après TM-BIEC.

Figure 7.29 Photos sur TM-BIEC résumant les remarques (Fe).

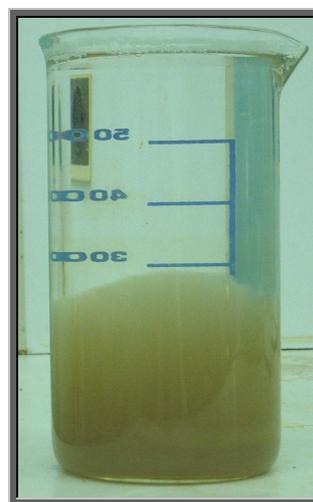
7.3.6.2 Électrodes en aluminium

Pour les électrodes en Al, ces remarques sont notées:

- Dégagement intense des bulles de H_2 à la cathode et d' O_2 à l'anode et formation d'une mousse blanche à la surface ;



AH avant traitement



AH après TM-BIEC

Figure 7.30 Photos sur TM-BIEC résumant les remarques (Al).

- Apparition des particules blanches dans la solution qui migrent vers l'anode pour former un dépôt blanc ;
- La formation de la mousse augmente avec le temps (Figure 7.30) ;
- Le volume du dépôt augmente à la surface et à côté de l'anode ;

- Les premiers prélèvements ont donné après la filtration une couleur transparente.

Le maximum d'élimination, obtenu à pH 4, peut être expliqué comme suit:

- À pH 4, l'élimination de la matière organique dissoute se fait par neutralisation de charge.
- À pH > 4, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ est la forme prédominante de l'aluminium, l'adsorption d'AH sur l'hydroxyde d'aluminium y prévaut.

L'effet de BI-EC est ainsi remarquable: car une fois les floccs formés, ils sont entraînés par les bulles de H_2 produit au niveau de la cathode.

7.3.6.3 Électrodes en acier inoxydable

Pour les électrodes en acier inoxydable, on observe:

- Dégagement de H_2 à la cathode et formation de la mousse à la surface ;
- Dégagement d' O_2 à l'anode et formation de la mousse à la surface ;
- La solution devient jaune clair ;
- Formation des floccs de petites tailles qui migrent vers l'anode ;
- Formation d'un dépôt marron au fond du flacon et à la surface côté anode.



AH avant traitement



AH après BI-EC.

Figure 7.31 Photos sur BI-EC résumant les remarques (acier inoxydable).

7.3.6.4 Comparaison en termes d'efficacité entre les 3 électrodes

L'aluminium est plus efficace dans l'élimination de l'absorbance des solutions d'AH: les électrodes en aluminium produisent Al^{3+} tandis que les électrodes en acier ordinaire donnent Fe^{2+} (qui peut passer en Fe^{3+} sous certaines conditions, présence d'oxygène en particulier). Donc la valence (+3) est un avantage pour l'aluminium ; en outre, l'aluminium en

flocs se prêtait aisément à la flottation que le fer en floccs pour l'acier ordinaire (le fer étant trois fois plus dense que l'aluminium).

Comme nous l'avons vu auparavant (*cf.* Chapitre 2), les macromolécules d'AH sont chargés négativement, ce qui leur permet d'attirer les cations Al^{3+} ou Fe^{2+} libérés par l'anode. C'est cette action neutralisante de charge par Al^{3+} ou Fe^{2+} qui est absente pour l'acier inoxydable qui explique sa moindre efficacité (Figure 7.32).

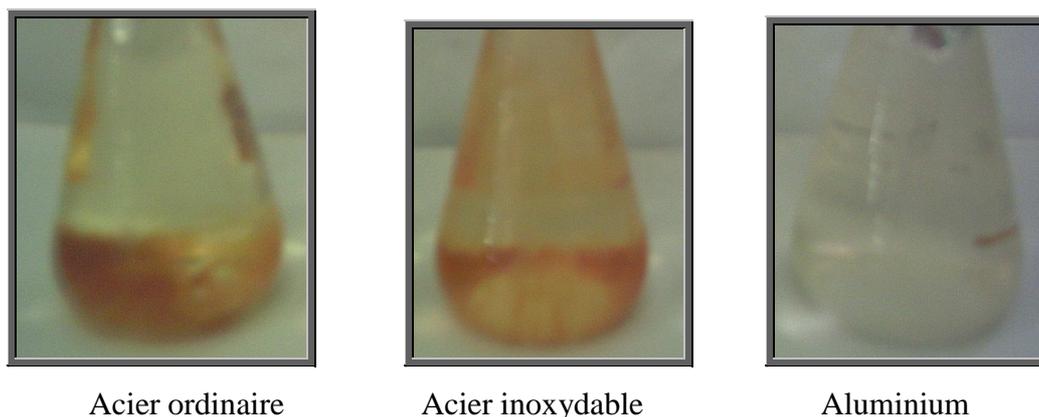
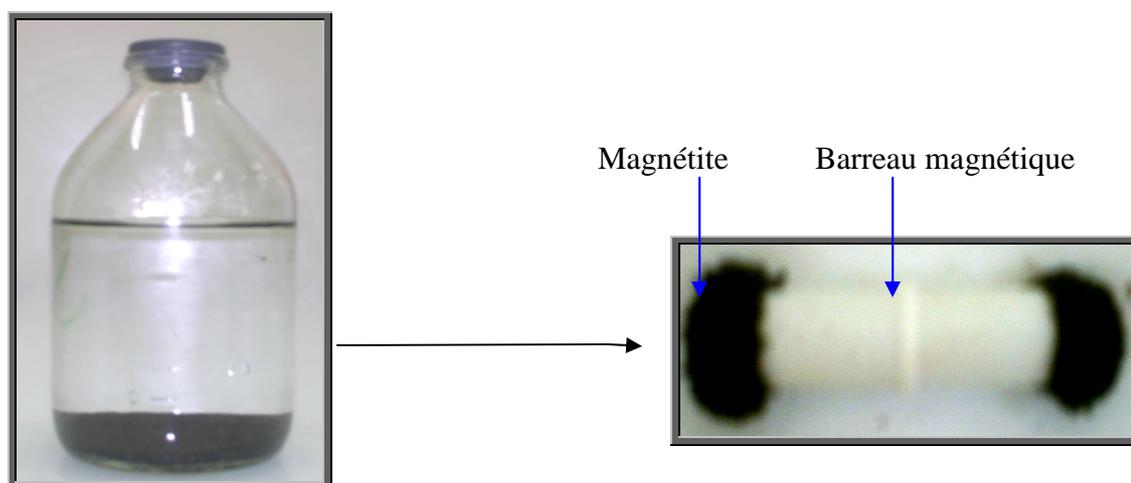


Figure 7.32 Comparaison entre les électrodes d'acier ordinaire, acier inoxydable, et aluminium dans l'élimination de la couleur de l'AH.

7.3.7 Formation de la magnétite

À partir de la recherche bibliographique, il a été trouvé que la magnétite pure se forme dans une solution de NaCl (faite d'eau distillée). En plus, il a été constaté que la formation de particules de magnétite est compromise par les ions tels que Cl^- [192].



Après BI-EC (sédiment noir au fond du flacon)

Après filtration et séchage du sédiment

Figure 7.33 Formation de la magnétite en EC d'AH (pH 12 ; 0,25% NaCl ; $U = 11,5\text{V}$).

Les expériences sont alors faites en utilisant la solution d'AH avec NaCl (0,25% en pourcentage massique). Les résultats de ces expériences BI-EC sont résumés dans le Tableau 7.16 (tableau récapitulatif de BI-EC et TM-BIEC avec électrodes en fer). Durant les expériences de formation de magnétite, le pH final de la solution est fixé entre 8 et 10 à partir d'une valeur initiale après que le champ électrique ait été appliqué. La Figure 7.33 présente la formation de la magnétite.

L'intérêt de la formation de la magnétite au cours d'EC réside dans le fait que les particules de magnétite attirent les floccs formés à base de fer (hydroxyde de fer ou Fe-matière organique) pour sédimenter rapidement au fond de l'électrocoagulateur sans passer éventuellement par un décanteur. Ce qui serait encore un énorme avantage pour l'EC.

7.3.8 Analyse par HPLC

7.3.8.1 EC en mode continu avec électrodes en aluminium

Le chromatogramme de la Figure 7.34 (a) est obtenu pour une solution d'AH à une concentration de 20 mg L^{-1} et les chromatogrammes des Figures 7.34 (b-d) sont obtenus pour un premier traitement d'EC avec électrodes en aluminium pour des temps de traitement de 30, 60 et 120 min, respectivement.

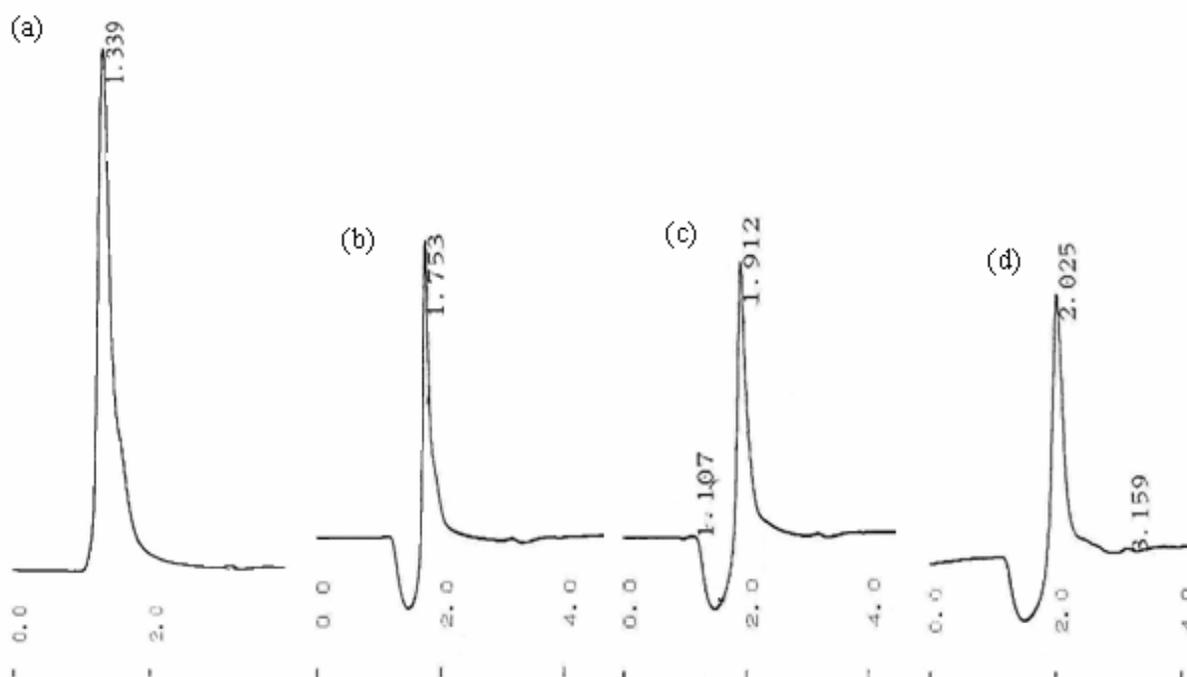


Figure 7.34 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par un premier traitement d'EC à pH 12. Un temps de traitement de 0 min (a), 30 min (b), 60 min (c) et 120 min (d).

Les chromatogrammes des Figures 7.34 (b-d) ne révèlent pas l'existence de produits intermédiaires lors de l'EC de l'AH avec électrodes en Al. Le pic relatif à l'AH apparaît à peu près à 1,78 min.

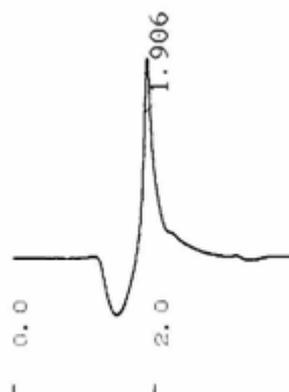


Figure 7.35 Chromatogramme de la dégradation de l'AH par un deuxième traitement d'EC à pH 10,45 pour un temps de séjour 60 min.

La solution d'AH ainsi obtenue après un temps de séjour de 60 min est utilisée dans une deuxième EC (une BI-EC) qui aboutit à une dégradation meilleure (Figure 7.35).

7.3.8.2 EC en mode discontinu et électrodes en acier inoxydable

La Figure 7.36 montre les photos de solution d'AH après EC (1) avec électrodes inoxydables et après filtration (2). La couleur de la solution jaune citron, inhabituelle pour le traitement d'AH par EC, proposait une analyse par HPLC de cette solution.

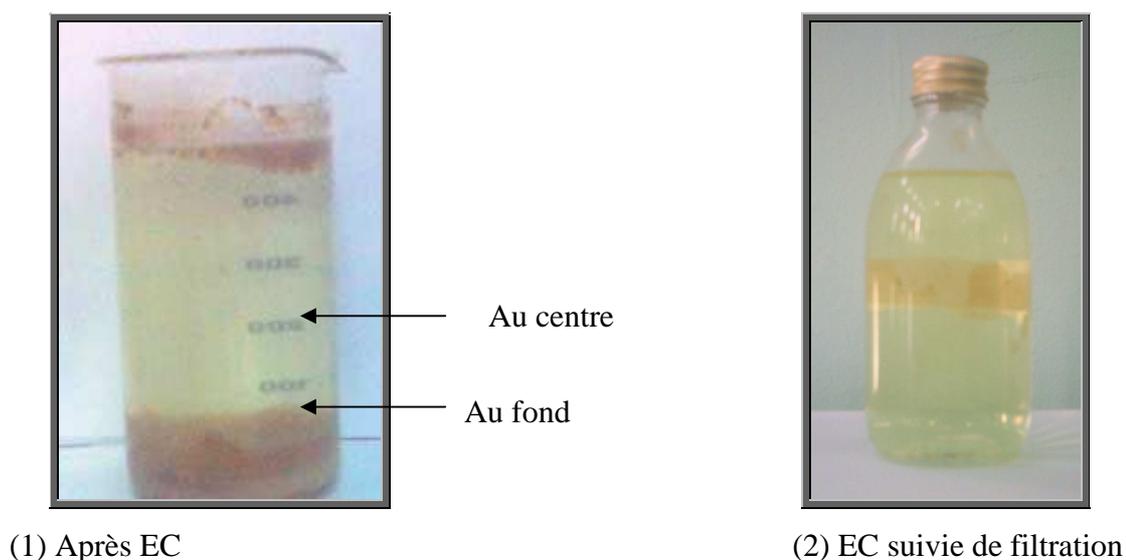


Figure 7.36 Photos de solution d'AH après EC (1) avec électrodes inoxydables et après filtration (2).

Les chromatogrammes de la Figure 7.37 sont obtenus pour un traitement d'EC avec électrodes en acier inoxydable après 30 min en système discontinu aux différents niveaux de la solution traitée: (a) au centre et (b) au fond (Figure 7.36).

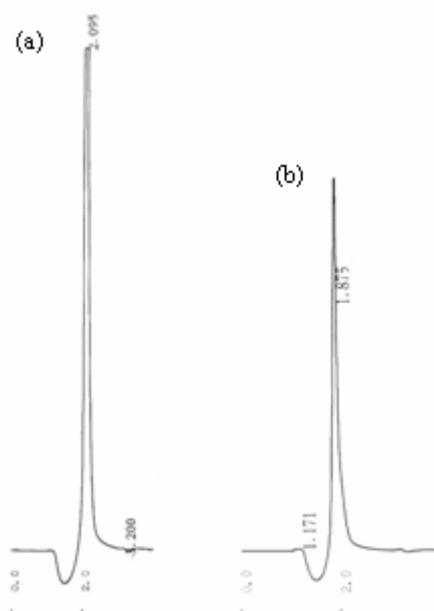


Figure 7.37 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par procédé d'EC en système discontinu, temps de traitement fixé à 30 min (pH = 12), (a) au centre et (b) au fond du bécher.

7.3.9 Spectrophotométrie UV-vis

La couleur jaune citron de la solution d'AH électrocoagulée (Figure 7.36 (b)) différente de celle de la solution initiale d'AH (marron) proposait donc la présence de composés différents produits lors de cette EC avec électrodes inoxydables.



Figure 7.38 Balayage UV-vis de la solution d'AH traitée par EC avec électrodes en acier inoxydable. Deux pics sont présents à $\lambda_{1\max} = 375 \text{ nm}$ et $\lambda_{2\max} = 242 \text{ nm}$.

Ainsi donc, la solution traitée par EC avec électrodes en acier inoxydable (la solution jaune, voir Figure 7.36 (b)) subit un balayage à la spectrophotométrie UV-vis. Le spectre UV-vis est présenté dans la Figure 7.38.

Les deux pics, apparaissant à $\lambda_{1\max} = 375 \text{ nm}$ et $\lambda_{2\max} = 242 \text{ nm}$ (Figure 7.38), représentent obligatoirement deux composés différents (probablement des composés phénoliques, vue la couleur jaune citron). Selon Phutdhawong et al. [196], le phénol absorbe à 250 nm, le résorcinol à 272, le pyrocatechol à 252, le pyrogallol à 243, le phloroglucinol à 233, le *n*-propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate à 243, l'orcinol à 241, et l'hydroquinone à 243, et le tannin à 242 nm [196]. Pour $\lambda_{2\max} = 242 \text{ nm}$, les composés formés peuvent être le tanin (242 nm), le pyrogallol, le *n*-propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate, et l'hydroquinone (243 nm), ainsi que l'orcinol (241 nm).

Par voie de conséquence, l'EC de l'AH utilisant des électrodes en acier inoxydable donne de nouveaux composés sous formes de petites molécules issues de l'oxydation de macromolécules humiques. En termes de la cinétique chimique, ces nouveaux composés sont des produits intermédiaires susceptibles d'apparaître lors de l'EC avec électrodes en fer ou aluminium qui est plus fréquente qu'EC à électrodes inoxydables. Sachant que l'EC vise à éliminer les macromolécules organiques sous forme de floccs récoltés au fond du récipient (par décantation, en s'adsorbant sur les hydroxydes métalliques, sous l'effet de la densité du métal (surtout s'il s'agit du fer)) ou à la surface de la solution (par flottation, en s'accrochant aux bulles de $\text{H}_{2(g)}$ formées à la cathode, en particulier avec Al). En fait, la formation de ces composés organiques, de petites tailles moléculaires (couleur jaune citron, alors que la couleur des macromolécules humiques est marron), nous renseigne sur l'électrooxydation générée par le procédé d'EC à électrodes inoxydables. En termes d'efficacité de procédé d'EC, générer des petites molécules organiques pour se retrouver encore une fois en solution n'est pas bénéfique pour traiter l'eau. Par conséquent, les électrodes inoxydables devraient être évitées.

7.3.10 Spectrophotométrie infrarouge (IRTF)

Le spectre IRTF de l'AH pur (Figure 7.39) est caractérisé par la présence de 2 bandes:

- La première bande de vibration du groupement -OH de la fonction -COOH qui se situe entre $3200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ caractérisé par une bande large allant de 3600 à 3000 cm^{-1} .
- La deuxième bande correspond à la vibration du groupement -C=O de la fonction -COOH qui se situe à 1635 cm^{-1} .

Cependant, on n'observe aucun pic relatif à la forme chélate (Figure 7.39).

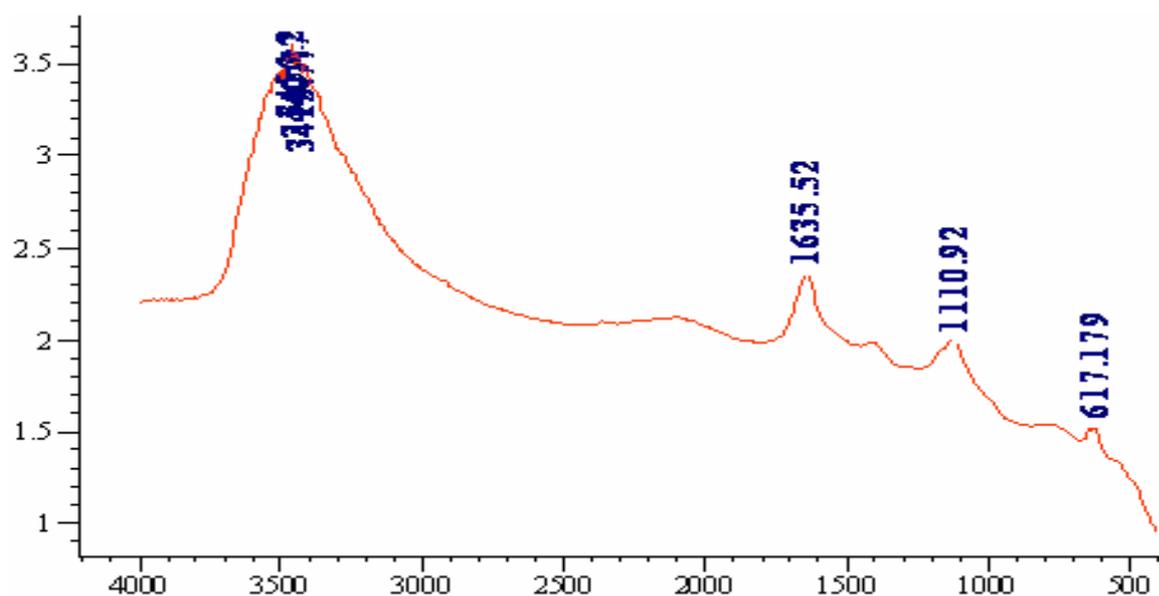


Figure 7.39 Spectre infrarouge d'AH pur.

Les spectres IR des solides précipités (Figure 7.40), obtenus différemment, montrent un changement au niveau de la bande -OH qui au contraire devient plus condensée du fait du remplacement de la liaison -OH par la liaison -O-Al . En plus, l'intensité du pic du groupement -C=O devient moins importante par incorporation du métal dans le système mésomère -COOAl .

D'autre part, le phénomène le plus important dans ces spectres est l'apparition d'une bande correspondante à la forme chélate du fait de la liaison -O-Al et le transfert d'électron du doublet de l'oxygène de la fonction -C=O vers le métal (Al).

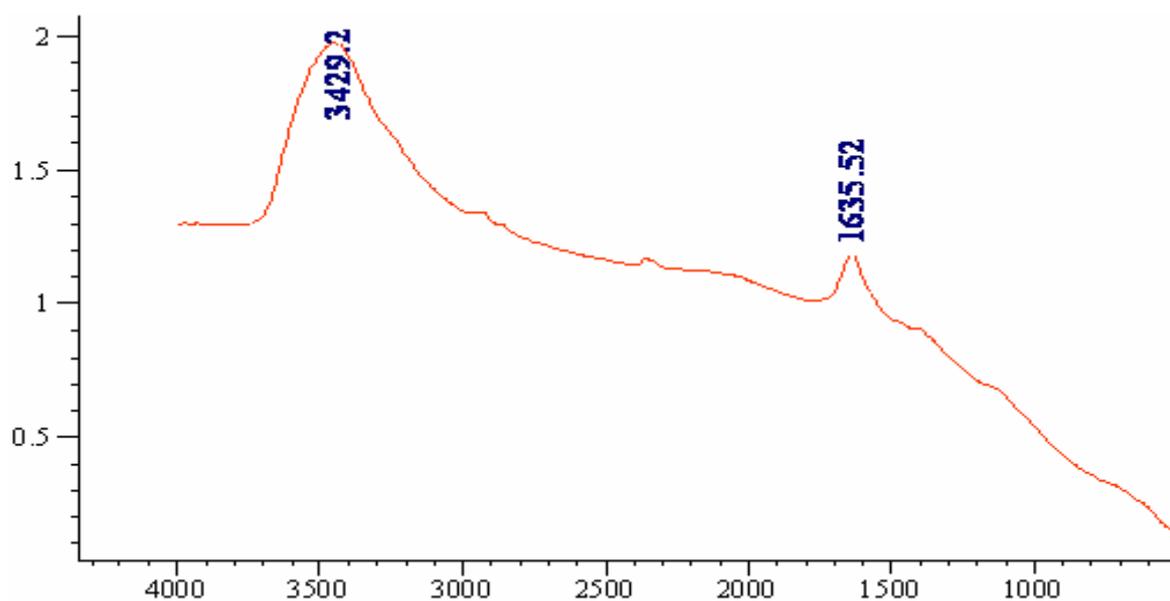


Figure 7.40 Spectre infrarouge d'AH après traitement par BI-EC avec électrodes en Al.

En fait, cette analyse IRTF doit être confirmée par détermination de la teneur en métal dans ces différents précipités (RX, RMN et AAS ou FES).

Selon l'étude, faite par Phutdhawong et al. [196], de l'EC de quelques composés phénoliques avec électrodes en Al, la formation résultante d'hydroxyde d'aluminium gélatineux, $\text{Al}(\text{OH})_3$, produit ainsi de la coagulation ou coprécipitation de particules à partir de la solution par adsorption. L'ion aluminium libéré à partir de l'anode peut également entrer en interaction directement avec un anion ou un phénol, qui se précipite ensuite de la solution sous la forme d'un sel insoluble, *e.g.* triphénolate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OAr})_3$) [196].

7.3.11 Effet du TM sur la réduction de l'AH

Pour mettre en évidence l'influence du TM, ou en d'autres termes sa contribution à la réduction d'AH, une solution d'AH d'absorbance initiale égale à 0,954 ($\sim 40 \text{ mg L}^{-1}$) subit un TM à trajet hélicoïdal. Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 7.41 illustrant le taux de réduction de l'AH en fonction des différents pH.

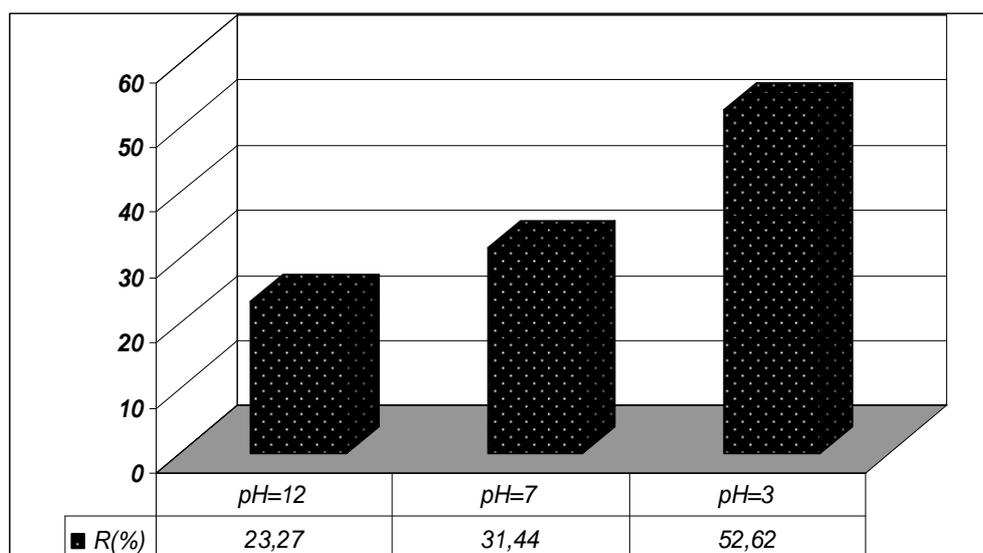


Figure 7.41 Réduction par TM d'AH en fonction du pH initial.

La meilleure réduction est 52,62% à pH 3, ce qui signifie que le champ magnétique a un effet sur la solution d'AH très intéressant à pH acide. À pH 12, où les macromolécules humiques sont bien dissoutes dans la solution, l'effet de TM n'excède pas les 25%. Tandis qu'à pH 7, là où les macromolécules sont pratiquement dans un état intermédiaire entre la dissolution et la quasi colloïdalité, son efficacité est aux alentours de 30%.

Par conséquent, l'effet du TM sur la réduction de l'AH en mode continu à écoulement hélicoïdal est relativement moyen par rapport à l'EC qui dépasse les 90% à pH acide. La contribution du TM intervient dans la répartition des charges positives autour de la macromolécule humique contribuant ainsi à la neutralisation de charge négative. Cependant, l'effet de l'écoulement hélicoïdal en tant que dispositif de mélange réactionnel favorisant la coagulation sans coagulant est à prendre en considération. Réellement, des applications réussies de coagulation à l'échelle de laboratoire utilisant coagulateur hélicoïdal ont été maintes fois rapportées.

7.3.12 EC et TM des eaux brutes

Le traitement des eaux brutes (celles du Barrage Boukerdène et Barrage Ghrib) a été réalisé en mode continu. Le traitement en BI-EC et TM-BIEC consiste à utiliser différentes électrodes: en Al, Fe et acier inoxydable. La Figure 7.42 présente une eau traitée par TM-BIEC à électrodes en Al. Les conditions opératoires, optimisées précédemment avec le traitement de l'AH, sont:

- ✓ Tension appliquée: 11,5 V ;
- ✓ pH d'eau initial (sans ajustement de pH) ;
- ✓ Distance entre les électrodes $d = 1$ cm ;
- ✓ Temps de séjour $t_s = 120$ min ;
- ✓ Débit découlement $Q = 25$ mL min⁻¹.



Après TM-BIEC (eau limpide et sédiment blanc)

Figure 7.42 Photo sur TM-BIEC à électrodes en aluminium d'une eau brute.

7.3.12.1 Comparaison technique entre traitements BI-EC et TM-BIEC

Après avoir traité par BI-EC et TM-BIEC l'eau brute du Barrage Boukerdène (Tableau 7.17) et Barrage Ghrib (Tableau 7.18), des analyses physico-chimiques et bactériologiques ont été faites par le Laboratoire Central de l'A.N.R.H (zone de Tipaza) pour l'eau du Barrage Boukerdène et le Laboratoire Central de l'A.D.E (zone de Médéa) pour l'eau du Barrage Ghrib. Les résultats d'étude de l'efficacité des différents types du traitement d'eau sont discutés dans ce qui suit en termes de réduction de turbidité, dureté et matière organique. En premier lieu, l'efficacité du procédé d'EC en termes d'élimination de microorganismes est encore confirmée (*cf.* Chapitre 7) puisque les tests microbiologiques relatifs aux coliformes totaux et fécaux ainsi que les streptocoques fécaux montrent l'absence de ces microorganismes après traitement électrochimique.

Tableau 7.17 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau du Barrage Boukerdène (13/05/07), l'eau traitée à la Station Sidi Amar (SA), et les eaux traitées par BI-EC (BI-EC¹: Al-Al, BI-EC²: Inox-Al), TM-BIEC à trajet hélicoïdal (TM-BIEC-TH: Al-Al) TM-BIEC à trajet direct (TD¹: Fe-Fe, TD²: Al-Al, TD³: Fe-Al) et leurs normes acceptées (NA, normes admises proches des normes de l'OMS).

Paramètres	Brute	SA	BI-EC ¹	BI-EC ²	TM-BIEC-TH	TD ¹	TD ²	TD ³	NA
Turbidité (NTU)	6,15	0,84	0,72	0,48	0,69	3,5	1,2	0,8	<5
pH	7,87	7,67	8,09	7,31	7,92	8,8	7,2	7,8	6,5 à 8,5
Température (°C)	16,4	17,7	27	27	27	27	27	26	<25
Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25°C	0,656	0,667	0,58	0,62	0,27	0,38	0,67	0,38	<3,10
Coliformes totaux	742	0	0	0	0	0	0	0	<10/100mL
Coliformes fécaux	742	0	0	0	0	0	0	0	<0/100mL
<i>Streptocoques</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	<0/100mL
Sulfates (mg L ⁻¹)	143	<400
Ammonium (mg L ⁻¹)	0,02	0,01	0,08	4	0,8	1,2	2,4	1,5	<0,5
Phosphates (mg L ⁻¹)	0,08	0,06	<0,5
Nitrates (mg L ⁻¹)	0	<50
Fer (mg L ⁻¹)	0,3	<0,3
Oxydabilité au KMnO ₄ (mg L ⁻¹)	5,1	0,32	0,08	4	0,8	1,2	2,4	1,5	<3
DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	7,8	<3
Résidu sec (mg L ⁻¹)	1716	<2000
Dureté totale (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	300	260	160	180	140	40	221	120	<500
Calcium (mg L ⁻¹)	48	56	40	56	48	16	56	32	<200
Magnésium (mg L ⁻¹)	43,2	29	14	10	5	00	19	10	<150
Nitrites (mg L ⁻¹)	0,03	0,01	<0,1
TAC (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	150	130	100	60	80	125	45	70	<500
Chlorures (mg L ⁻¹)	54	60	68	80	64	48	72	64	<500
HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	183	159	122	73	98	153	55	85	<98

Tableau 7.18 Paramètres physico-chimiques et bactériologiques de l'eau brute du Barrage Ghrib (05/05/07) et de l'eau traitée par TM-BIEC à trajet direct (TD) et leurs normes acceptées (proches des normes de l'OMS).

Paramètres	Eau Ghrib	TM-BIEC (TD)	Normes acceptées
Turbidité (NTU)	5,4	0,86	<5
pH	7,68	7,35	6,5 à 8,5
Température (°C)	18,2	25	<25
Conductivité (mS cm ⁻¹) à 25°C	2,44	1,77	<3,10
Coliformes totaux	810	0	<10/100mL
Coliformes fécaux	10	0	<0/100mL
<i>Streptocoques</i>	7	0	<0/100mL
Sulfates (mg L ⁻¹)	482	...	<400
Ammonium (mg L ⁻¹)	0,0	9,4	<0,5
Phosphates (mg L ⁻¹)	0,0	...	<0,5
Nitrates (mg L ⁻¹)	0,0	...	<50
Nitrites (mg L ⁻¹)	0,2	...	<0,1
Fer (mg L ⁻¹)	0,0	...	<0,3
Oxydabilité au KMnO ₄ (mg L ⁻¹)	5,3	...	<3
Résidu sec (mg L ⁻¹)	1926	...	<2000
Dureté totale (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	760	660	<500
Calcium (mg L ⁻¹)	200	106	<200
Magnésium (mg L ⁻¹)	182	81,6	<150
Nitrites (mg L ⁻¹)	0,2	...	<0,1
TAC (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	108	...	<500
Chlorures (mg L ⁻¹)	511	262	<500
Sodium (mg L ⁻¹)	347	224	<200
Potassium (mg L ⁻¹)	8	7,5	<20

Réduction de la turbidité

L'influence du traitement sur la réduction de la turbidité est présentée dans le Tableau 7.19 et les Figures (7.43-44).

Tableau 7.19 Réduction de la turbidité en fonction du type de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Type de traitement Paramètre	Sidi Amar	BI-EC				TM-BIEC-TH		TM-BIEC-TD					
		1		2		3		4		5		6	
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Inox	Al	Al	Al	Fe	Fe	Al	Al	Fe	Al
Turbidité (NTU)	0,84	0,72		0,48		0,69		3,48		1,22		0,81	
R (%)	86,34	88,29		92,19		88,78		43,41		80,16		86,82	

D'après le Tableau 7.19, une bonne réduction de la turbidité par BI-EC à électrodes constituées d'une anode en acier inoxydable et une cathode en aluminium est atteinte à plus de 92%. Cependant, la turbidité est moins réduite quand les électrodes en fer sont utilisées

pour TM-BIEC-TD. Ceci s'explique par le fait que la turbidité de l'eau brute du Barrage Boukerdène étant relativement faible (6,15 NTU) est mieux éliminée par les espèces d'aluminium qui sont moins denses que celles de fer.

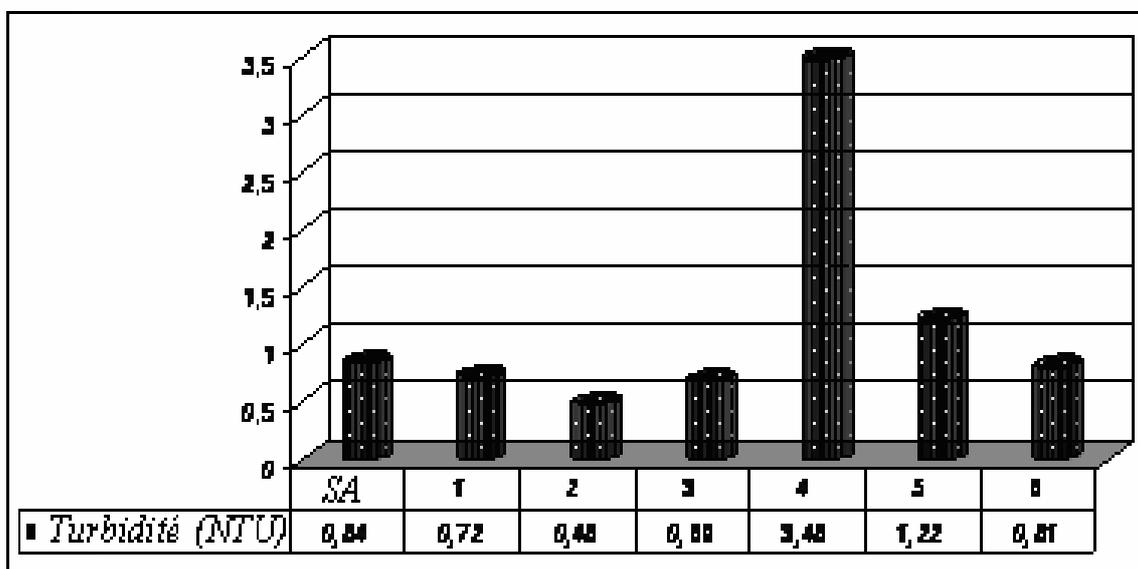


Figure 7.43 Évolution de la turbidité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

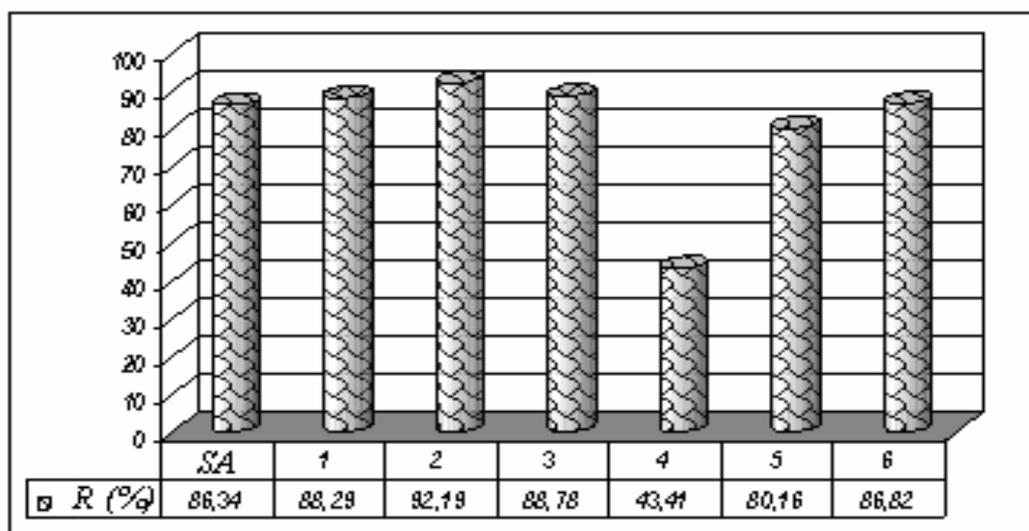


Figure 7.44 Réduction de la turbidité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Influence sur le pH

Le type de traitement a une influence sur le pH final. Le Tableau 7.20 et la Figure 7.45 présentent la variation du pH final.

Tableau 7.20 Valeurs de pH final pour chaque type de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Type de traitement Paramètre	Sidi Amar	BI-EC				TM-BIEC-TH		TM-BIEC-TD					
		1		2		3		4		5		6	
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Inox	Al	Al	Al	Fe	Fe	Al	Al	Fe	Al
pH	7,63	8,09		7,31		7,92		8,77		7,20		7,77	

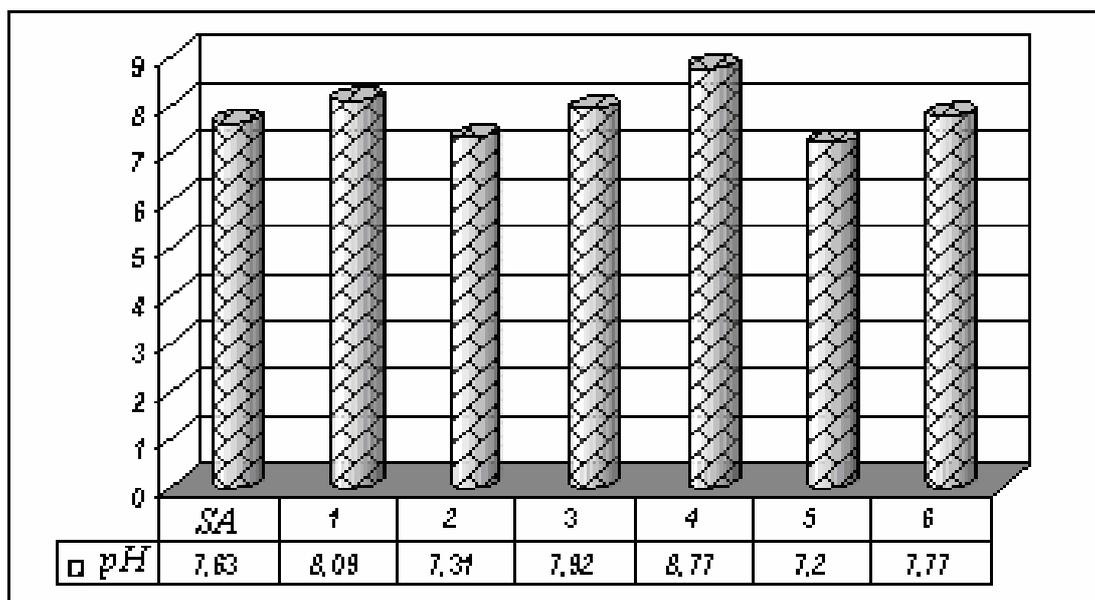


Figure 7.45 Évolution de pH en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).

D'après la Figure 7.45, toutes les valeurs de pH appartiennent à la norme sauf pour TM-BIEC-TD à électrodes en fer où le pH est à 8,77.

Réduction de la conductivité

L'influence du traitement sur la conductivité est présentée dans le Tableau 7.21 et la Figure 7.46.

Tableau 7.21 Évolution de la conductivité en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Type de traitement Paramètre	Sidi Amar	BI-EC				TM-BIEC-TH		TM-BIEC-TD					
		1		2		3		4		5		6	
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Inox	Al	Al	Al	Fe	Fe	Al	Al	Fe	Al
C ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	667	580		621		270		379		671		383	

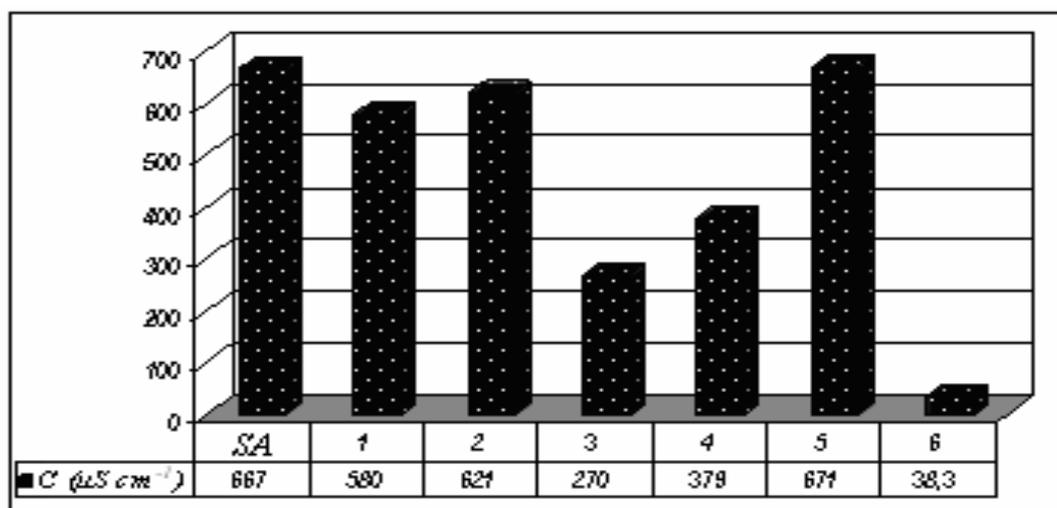


Figure 7.46 Évolution de la conductivité en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).

D'après la Figure 7.46, une réduction de la conductivité est atteinte à plus de 94% pour TM-BIEC-TD à anode en fer et cathode en Al.

Réduction de la dureté

L'influence du traitement sur la réduction de la dureté (TH) est présentée dans le Tableau 7.22.

Tableau 7.22 Réduction de TH en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Type de traitement Paramètre	Sidi Amar	BI-EC				TM-BIEC-TH		TM-BIEC-TD					
		1		2		3		4		5		6	
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Inox	Al	Al	Al	Fe	Fe	Al	Al	Fe	Al
TH (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	260	160		180		140		40		221		120	
R (%)	13,33	46,67		40		53,33		86,67		26,33		60	

La meilleure réduction de la dureté (~87%) est obtenue par TM-BIEC-TD avec les électrodes en fer tandis qu'elle est faiblement réduite (26%) pour la BI-EC quand les électrodes sont en aluminium. En effet, des dépôts blancs de calcaire (CaCO_{3(s)}) ont été observés sur les surfaces des électrodes en fer. Quand l'anode est en fer et la cathode en aluminium, l'efficacité avoisine les 60% pour TM-BIEC-TD.

Réduction de la matière organique

L'influence du traitement sur la réduction de la matière organique (MO) est présentée dans le Tableau 7.23 et la Figure 7.47.

Tableau 7.23 Taux de réduction de MO en fonction des types de traitement (eau du Barrage Boukerdène).

Type de traitement Paramètre	Sidi Amar	BI-EC				TM-BIEC-TH		TM-BIEC-TD					
		1		2		3		4		5		6	
		A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
		Al	Al	Inox	Al	Al	Al	Fe	Fe	Al	Al	Fe	Al
MO (mg/l)	0,32	0,08		4		0,8		1,2		2,4		1,52	
R (%)	93,73	98,43		21,57		84,31		76,47		52,94		70,19	

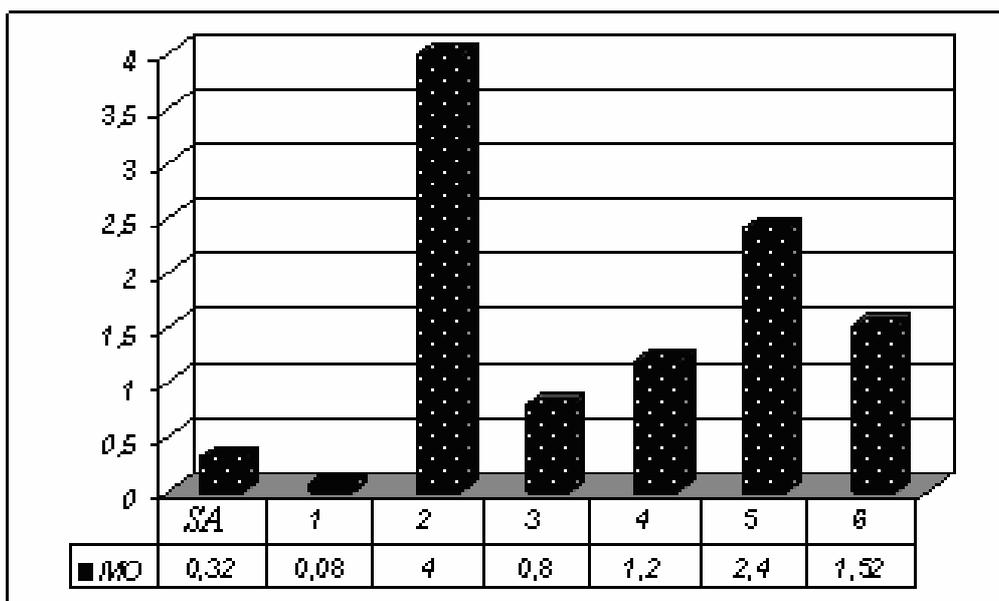


Figure 7.47 Evolution de la MO en fonction des types des électrodes (eau du Barrage Boukerdène).

La meilleure réduction de la MO est obtenue par BI-EC avec les électrodes en aluminium (~98%). Le fait d'utiliser une anode inoxydable au lieu de celle en aluminium diminue largement l'efficacité du procédé (~22%). Ceci met en évidence l'effet essentiel d' Al^{3+} dans la neutralisation de charge de la MO pour la faire passer de l'état dissous vers l'état colloïdal d'où son élimination par floculation ou adsorption. En appliquant le champ magnétique, le TM-BIEC-TH utilisant électrodes en aluminium est moins efficace (~84%). Ceci prouve que le TM n'améliore pas l'efficacité de la réduction de la MO dans l'eau brute même s'il est suivi d'EC.

7.3.12.2 Interprétations des remarques relevées lors de BI-EC et TM-BIEC

Électrodes en aluminium

Les flocs blancs formés dans la solution sont tous de la même couleur (blanche) ; ils sont dus à la formation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, suivant les réactions suivantes [43]:

Anode:



Les ions Al^{3+} vont réagir avec les ions OH^- pour donner naissance à l'hydroxyde d'aluminium suivant [24, 43]:

Solution:



Le pH de solution est variable au niveau de l'anode au cours de traitement, alors que $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ peut exister selon la réaction [24]:

Solution:



La présence éventuelle des complexes NaAlO_2 peut se présenter comme suit [178]: les composés d'hydroxydes d'aluminium possèdent une propriété amphotère, alors que $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ joue un rôle d'un acide et en présence de OH^- il se forme l'aluminate suivant:



Les ions Na^+ présents dans l'eau peuvent réagir avec les aluminates, suivant:



D'autre part:

- L'eau traitée est limpide à cause de la décantation des floccs.
- L'augmentation de la taille des floccs s'explique par l'agrégation de ces derniers.
- La présence des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} avec l'anion CO_3^{2-} favorise la formation de CaCO_3 et de MgCO_3 selon les réactions:



Électrodes en fer

Des expériences de traitement de l'eau brute par TM-BIEC ont été faites avec des électrodes en fer. Durant ces expériences, ces observations ont été notées:

- Dégagement intense de bulles d'hydrogène (grande taille).
- Floccs verts en suspension.
- Formation de trois couches de couleur: verte, blanche, et jaune.
- Apparition des floccs blancs au niveau de l'anode.
- Couche mince (verte) sur l'anode.
- Homogénéisation de la solution par les bulles d'hydrogène.
- La solution devient claire.

Les floccs verts formés sont dus à:

Hypothèse 1 [178]: $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$

Anode:



Solution:



Cet hydroxyde métallique est caractérisé par une couleur verte (sa formation est fonction du pH du milieu).

Hypothèse 2 [161]: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La formation de magnétite hydratée $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, qui a la même couleur (verte), peut avoir lieu.

Hypothèse 3 [161]: HFeO_2^-

La couleur verte en présence de fer dans l'eau peut indiquer une présence de bihypoferrites (HFeO_2^-).

D'autre part, l'apparition de la couleur jaune ou brune-rouge est due à:

- L'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}), c'est-à-dire la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, selon les réactions suivantes [24]:



Ces réactions se déroulent dans un domaine de pH très sensible à la surface de l'anode.

- Cette couleur jaune ou brune rouge indique aussi la présence des oxydes ferriques Fe_2O_3 [135].

Les ions ferriques (Fe^{3+}) ne restent dans la solution que sous forme des complexes hydroxylés dont les plus dominants sont $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, et $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. L'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ est insoluble. En outre, les complexes hydroxylés se trouvent à la surface de la solution car ils ont été entraînés par les bulles d'hydrogène.

D'autre part:

- La limpidité de la solution est due essentiellement à la décantation des flocs verts au fond du béccher, et/ou leurs flottations.

- La présence des ions chlorures dans l'eau utilisée peut déclencher les réactions suivantes dans le compartiment anodique:



- Le développement de la taille des floccs est dû à leurs collisions, ce qui provoque la formation des agrégats.

- L'apparition de la couleur brune rouge indique la présence d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, et/ou la présence des oxydes ferriques Fe_2O_3 (hématite).

- La formation des couches à la surface est provoquée par un dégagement intense de l'hydrogène au niveau de la cathode ; d'autre part, ces bulles ont un rôle dans la collision des particules (bonne floculation).

7.4 Conclusion

Cette étude sur le traitement magnétique-électrocoagulation en série (TM-BIEC) des AH et eaux brutes des Barrages Ghrib et Boukerdène permet de conclure que:

1) L'expérimentation avait pour but de déterminer la forme des relations entre les facteurs et les réponses et rechercher l'optimum des réponses. On s'attendait à des variations de la réponse correspondant à un modèle du second degré ; on retient un plan de Doehlert qui permet d'établir le modèle désiré et ne nécessite qu'un nombre restreint d'essais. L'évaluation de la qualité du modèle postulé permet de savoir que le modèle de Doehlert résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. Le modèle sera utilisé pour faire des prévisions dans le domaine d'étude.

2) Les résultats de traitement des AH et eaux brutes des Barrages Ghrib et Boukerdène mettent en évidence que:

- Les meilleures réductions des AH sont obtenues pour un pH 4, allant jusqu'à 94 %.
- L'étude de l'influence de la concentration des AH a montré que les procédés BI-EC et TM-BIEC sont très efficaces et permettent d'atteindre de bonnes réductions.
- Les résultats obtenus démontrent que le traitement de l'eau par BI-EC et TM-BIEC est efficace et présente l'avantage d'une utilisation sans apport externe de produits chimiques. En effet, l'élimination de la turbidité, la conductivité ainsi que d'autres paramètres (microorganismes, ions présents dans l'eau, matière organique) suggère

que ces procédés pourront faire l'objet d'utilisation à l'échelle industrielle pour potabilisation des eaux de surface.

- En conclusion, le procédé TM-BIEC à électrodes en aluminium permet d'éliminer une grande fraction de la turbidité et la conductivité (ou salinité pour l'eau du Barrage Ghrib) où il semble atteindre des performances laissant envisager une production d'eau potable en contrôlant l'aluminium résiduel dans l'eau.
- L'apport de TM au procédé d'EC ne semble pas constamment efficace pour les eaux des Barrages Ghrib et Boukerdène en particulier pour la MO. Cependant pour la solution d'AH, le TM seul apporte une réduction moyenne (~52% à pH 3, 25% à pH 12 et 30% à pH 7) et se conduit d'une manière similaire avec celle de l'EC (94% à pH acide).
- Vu la faible intensité du champ magnétique appliqué (une intensité ne dépassant pas au maximum les 40 mT), les résultats trouvés peuvent être plus prononcés et le TM apportera plus d'efficacité si le champ magnétique sera plus fort [197-200].

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette Thèse de Doctorat concernait l'électrocoagulation (EC) assistée électromagnétiquement comme procédé d'élimination des substances humiques et également traitement d'eaux de surface. Les principaux résultats mis en évidence peuvent être résumés comme suit:

1) Les tests au Laboratoire montrent que le procédé d'EC avec électrodes en aluminium est hautement efficace pour l'élimination d'AH. En effet, une réduction de 68% est obtenue pour pH 4, 72% pour pH 7 et 66% pour pH 9 pour la solution d'AH à une concentration de 10 mg L⁻¹. Pour le pH optimal 7, les cations (Al³⁺) formés *in situ* neutralisent les macromolécules humiques et contribuent avec Al(OH)₄⁻(aq) à la formation d'hydroxydes (Al(OH)_{3(s)}) qui adsorbent la matière organique. La distance inter électrode (allant de 2,5 à 5,5 cm) améliore l'efficacité quand elle est diminuée (72% pour 2,5 cm et 46% pour 5,5 cm). La densité de courant (allant de 5,5 à 33,3 A m⁻²) améliore l'efficacité quand elle est augmentée (68% pour 5,5 A m⁻² et 74% pour 33,3 A m⁻²). Le temps du traitement (allant de 5 à 50 min) est optimal pour 30 min (9% pour 5 min et 74% pour 30 min).

2) Les expériences réalisées au Laboratoire sur l'EC, avec électrodes en acier ordinaire, de l'eau du Barrage Ghrib prouvent également que le procédé d'EC est grandement efficace pour le traitement d'eau de surface. Réellement, la turbidité de l'eau est réduite à 68% (allant de 5,3 à 1,7 NTU) et les coliformes totaux et fécaux ainsi que les *streptocoques* sont totalement éliminés. Pour les conditions optimales (intensité 0,35 A, voltage 15 V, et temps de séjour 45 min), l'énergie électrique consommée par m³ d'eau traitée a été évaluée comme étant 1,12 kWh m⁻³. Les cations formés (Fe²⁺ et Fe³⁺) neutralisent les colloïdes et les microorganismes et conduisent à la formation d'hydroxydes (Fe(OH)_{2(s)} et Fe(OH)_{3(s)}) qui adsorbent la matière dissoute.

3) Les effets de désinfection apportés par le système d'EC, développé pour une culture d'*E. coli* et deux eaux de surface (Barrages Ghrib et Keddara), ont été examinés. Trois types d'électrodes ont été utilisés, à savoir électrodes en aluminium, en acier ordinaire, et en acier inoxydable. L'aptitude à la survie d'*E. coli* diminue avec l'augmentation de l'intensité du courant et du temps de traitement. En effet, quand l'intensité de courant *I* passe de 0,1 à 1 A, la réduction de cellules d'*E. coli* est améliorée de 80 à 98%. En plus, le nombre initial de

cellules d'*E. coli* est réduit jusqu'à 89% durant les 20 premières minutes et se stabilise à 96% quand le temps atteint 35 min. D'autre part, des éliminations totales de coliformes totaux et algues ont été aussi rapidement (une trentaine de minutes) atteintes. Les électrodes en aluminium s'avèrent légèrement plus performantes que les électrodes en acier ordinaire et inoxydable.

4) Des essais d'EC en série à deux électrocoagulateurs (BI-EC) et BI-EC assistée électromagnétiquement (TM-BIEC) d'AH et deux eaux de surface (Barrages Boukerdène et Ghrib) avec des électrodes de types différents ont été réalisés. L'apport de TM au procédé d'EC ne semble pas constamment efficace pour les eaux des Barrages Ghrib et Boukerdène, en particulier, pour la MO. Cependant, pour la solution d'AH, le TM seul apporte une réduction moyenne (~52% à pH 3, 25% à pH 12 et 30% à pH 7) et se conduit d'une manière similaire avec celle de l'EC (94% à pH acide).

En dépit des résultats obtenus par le procédé TM-EC qui restent en deçà de nos espérances, et ce, probablement à cause de la faible intensité du champ magnétique appliqué, ce procédé, avec ses avantages certains sur les procédés chimiques, reste prometteur en termes de réductions de la MO et, suscitera certainement plus de travaux de recherche scientifique notamment en utilisant des champs magnétiques plus intenses et des eaux de différentes natures.

APPENDICE A PLAN D'EXPÉRIENCES

A.1 Introduction

Pour faciliter l'étude des plans des expériences, nous avons cherché avant tout à introduire le concept des plans des expériences en se basant sur la compréhension des fondements théoriques.

A.2 Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes: on déplace l'origine des mesures et on change l'unité des mesures. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine z aux variables centrées réduites x (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante:

$$x = \frac{z - z_0}{pas} \quad (A.1)$$

Où: $z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2$; $pas = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2$.

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans des expériences de la même manière quelques soient les domaines d'étude retenus et quelques soient les unités des facteurs. La théorie des plans des expériences présente ainsi une grande généralité.

A.3 Évaluation de la qualité du modèle

L'évaluation de la qualité du modèle permet de savoir si le modèle résume bien les résultats des essais du plan des expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques. Quatre techniques ont été décrites pour effectuer cette évaluation.

A.3.1 Examen graphique des résultats

Lorsque cet examen est possible, il est toujours riche d'enseignements et permet souvent d'éviter de grosses fautes d'interprétation.

A.3.2 Analyse de la variance

A.3.2.1 Propriétés de y , \hat{y} et e

Pour les modèles des moindres carrés, les N résultats expérimentaux et les y_i réponses calculées par le modèle \hat{y} ont la même moyenne générale \bar{y} , la moyenne des écarts e_i est égale à 0. Les sommes des carrés vérifient la relation:

$$\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 \quad (\text{A.2})$$

A.3.2.2. Analyse de la variance

L'égalité (A.2) peut s'écrire:

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \quad (\text{A.3})$$

En retranchant $N\bar{y}_2$ aux deux membres de l'égalité, on obtient:

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 \quad (\text{A.4})$$

La dispersion des y_i autour de leur moyenne, encore appelée dispersion totale, se décompose en deux parts: la dispersion des \hat{y}_i autour de leur moyenne, elle correspond à la dispersion expliquée par le modèle; la dispersion des écarts autour de leur moyenne correspond à la dispersion résiduelle, elle est appelée somme des carrés des écarts.

Les degrés de liberté correspondant à chacune de ces sommes de carrés sont:

$$N - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2$$

$$q \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2$$

$$N - q - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Par définition, la variance est obtenue en divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté de ces sommes. On obtient ainsi les variances:

$$\text{Variance totale} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N-1} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Variance d'ajustement} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q} \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Variance résiduelle} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1} \quad (\text{A.7})$$

Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliquée par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test F . Le modèle sera déclaré globalement significatif si:

$$F \geq F_{1-\alpha, q, N-q-1}.$$

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}} \quad (\text{A.8})$$

A.3.3 Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, trois statistiques très répandues:

A.3.3.1 Coefficients de corrélation multiple R^2

On appelle R^2 le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devrait expliquer:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2} \quad (\text{A.9})$$

D'après cette formule, on voit que le rapport R^2 varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien, s'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses.

A.3.3.2 Le R^2 ajusté

Par définition, ce coefficient est donné par la relation:

$$R_{ajusté}^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N-1}} \quad (\text{A.10})$$

Ces deux rapports varient entre 0 et 1. Ils mesurent en quelque sorte le degré d'ajustement du modèle. Plus ils sont voisins de 1 et plus le modèle représente bien les points expérimentaux.

A.3.3.3 Le Q^2

Par définition, ce coefficient est donné par la relation:

$$Q_2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2 \right) - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{e_i^2}{(1-h_i)^2}}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2} \quad (\text{A.11})$$

Où h_i est le $i^{\text{ème}}$ élément diagonal de la matrice $X ({}^tXX)^{-1} {}^tX$. Souvent un seuil est fixé pour se prononcer sur la qualité de l'ajustement, en général un Q_2 d'une valeur 0,7 ou plus signifie que l'ajustement est d'une bonne qualité.

A.3.4 Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation graphique des résidus. En abscisse, on porte les valeurs des réponses prédites par le modèle \hat{y}_i ; et en ordonnées, on porte les valeurs des résidus e_i . On regarde si les résidus semblent être distribués aléatoirement ou non. Un modèle est bon si les points (\hat{y}_i, e_i) semblent disposés au hasard.

A.4 Fonction d'erreur de prédiction

La fonction d'erreur de prédiction ne dépend pas des résultats des expériences, c'est-à-dire, des valeurs des réponses mesurées. Elle dépend essentiellement de l'emplacement des points expérimentaux dans le domaine d'étude et du modèle postulé. On peut donc savoir, avant de commencer l'expérimentation, comment la précision des réponses prédites sera affectée par le choix de l'emplacement des points expérimentaux et par celui du modèle.

Certaines zones du domaine d'étude seront plus précises que d'autres. On utilise la fonction d'erreur de prédiction pour contrôler la qualité de prédiction d'un plan des expériences. Cette fonction indique la valeur du rapport entre l'écart-type de la réponse

prédite et l'écart-type de régression. On veut savoir si les réponses prédites sont obtenues avec une meilleure, une semblable ou une pire précision que les réponses mesurées.

On s'arrange pour que l'erreur de prédiction ne soit pas plus élevée que l'erreur expérimentale. On évite donc de faire des prévisions dans les régions où la fonction d'erreur de prédiction est supérieure à l'unité. Les courbes de niveau de la fonction d'erreur de prédiction indiquent la valeur de la fonction d'erreur de prédiction.

A.5 Description du logiciel HIDE 3

La construction des plans d'expériences est facilitée par l'utilisation de logiciels spécifiques. L'interprétation des plans d'expériences nécessite de nombreux calculs et de nombreux graphiques. Là encore, le logiciel que nous avons utilisé facilite la construction des plans d'expériences les plus classiques. Il permet d'effectuer les calculs nécessaires à l'interprétation des résultats et il donne la possibilité de tracer de nombreux graphiques qui illustrent les résultats. Il est ainsi possible de se rendre compte des possibilités offertes par un logiciel des plans d'expériences. Le lecteur intéressé pourra l'utiliser, en choisissant un des plans programmés pour différentes études de domaines très variés.

A.5.1 Démarrage

Le logiciel étant installé sur le disque dur, dans le répertoire choisi, on effectue, pour l'ouvrir, les instructions suivantes: double clic sur le répertoire du logiciel ; double clic sur l'icône du logiciel (Figure A.1).



Figure A.1 Icône du logiciel HIDE 3.

On obtient la fenêtre d'ouverture du logiciel (Figure A.2):



Figure A.2 Fenêtre d'ouverture.

Au bout de quelques secondes, on accède à la fenêtre d'accueil (Figure A.3) constituée de:

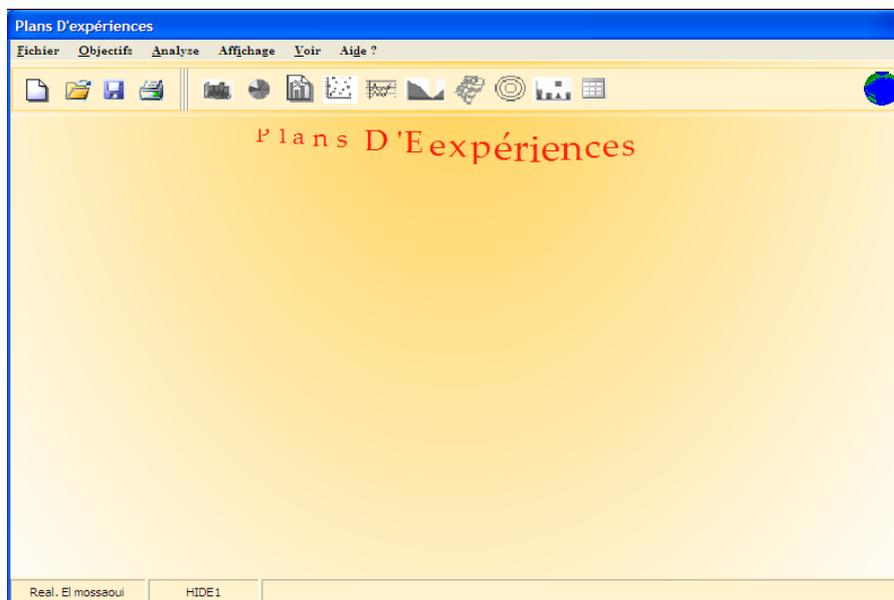


Figure A.3 Fenêtre d'accueil.

- La barre des menus porte six titres de menus: **Fichier**, **Objectifs**, **Analyse**, **Affichage**, **Voir** et **Aide** ; La barre des outils: plusieurs icônes sont affichées dans cette barre. Elles sont considérées comme des raccourcis des menus fichier et affichage afin de simplifier l'utilisation du logiciel.



Figure A.4 Barre du menu et barre des outils.

A.6 Plans de Doehlert

La caractéristique principale des plans de Doehlert est d'avoir une répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental. C'est une démarche différente de celle que nous avons rencontrée jusqu'ici. On ne cherche pas le meilleur emplacement des points expérimentaux pour un modèle donné. On répartit simplement les points de manière régulière sans se poser de questions sur le critère d'optimalité. Pour deux facteurs, les points expérimentaux forment un hexagone régulier (Figure A.5). Tous les points sont à la même distance du centre du domaine d'étude.

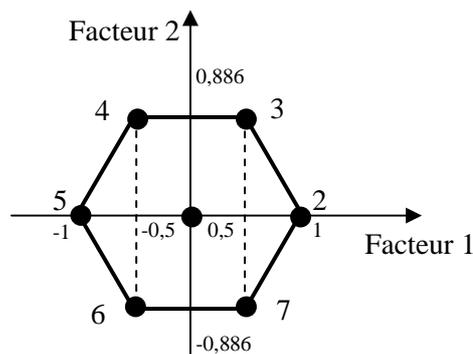


Figure A.5 Plan de Doehlert pour l'étude de deux facteurs.

A.7 Programme par Matlab pour surface de réponse

```
x=-1:0.12:1;
y=-1:0.18:1;
a=[8,3468 0,7729 0,3841 1,1873 -1,8548 -1,3038];
[X,Y]=meshgrid(x,y)
figure(1); subplot(2,1,1);meshc(X,Y,Z);
title('surface de réponse');xlabel('X1');ylabel('X2');zlabel('Y');
figure(1); subplot(2,1,2);surf(X,Y,Z);shading flat;s=(gray+jet)/2;colormap(s)
xlabel('X1');ylabel('X2');zlabel('Y');
xlabel('X1');ylabel('X2');title('courbes d"égale surface de réponse');
```

```
xlabel('X1');ylabel('X2');  
figure(2);subplot(3,1,3);contour3(X,Y,Z);  
xlabel('X1');ylabel('X2');zlabel('Y');
```

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Ab_i	Absorbance initiale UV à 254 nm de la solution d'AH, adimensionnelle
C_0	Concentration initiale de solution d'acide humique, mg L ⁻¹
C_n	Concentration de l'ion n , mol L ⁻¹
d	Distance inter électrode, m
E	Voltage appliqué, V
e^-	Charge d'électron = $1,6 \times 10^{-19}$ A s
I	Intensité du courant électrique appliqué, A
i	Densité de courant électrique, A m ⁻²
n	Valence de l'ion Fe, adimensionnelle
R	Réduction de l'absorbance de solution d'acide humique,
r	Rapport (Chapitre 7) volume actif sur volume du réacteur plein d'eau à traiter, adimensionnel
S	Surface active d'électrodes, m ²
t_{EC}	Temps d'électrocoagulation, s
t_s	Temps de séjour dans le traitement magnétique, s
U	Énergie électrique consommée, kWh m ⁻³
U	Tension (Chapitre 9) appliquée, V
V	Volume du bécher, m ³
v	Vitesse de déplacement de liquide, m s ⁻¹
v_e	Volume du récipient plein d'eau, m ³

RÉFÉRENCES

1. Bursill, D. « Drinking water treatment – understanding the processes and meeting the challenges » *Water Sci. Tech.: Water Supply* 1, 1 (2001) 1-7.
2. O'Melia, C.R. « Practice, theory and solid-liquid separation (*Overview Lecture*) » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S1-S15.
3. Ødegaard, H. « Preface ». In *Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Conference on Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 1.
4. Bolto, B.A. « Water Treatment Technology in Australia », In *Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment*, edited by Beckett, R., Plenum Press, New York, 87-101 (1990).
5. Fair, G.M. et Gemmill, R.S. « A mathematical model of coagulation » *J. Coll. Sci.* 19, 4 (1964) 360-372.
6. Ratnaweera, H., Gjessing, E., et Oug, E. « Influence of physical-chemical characteristics of NOM on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources ». In *Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 97-103.
7. Pernitsky, D.J. « Coagulation 101 » P:\OFFICE\Conferences\2003TechTrans\Dave P\DAVE_paper.doc (www.awwoa.ab.ca/acrobat/coagulation) (consulté le 5/5/06).
8. Beaudry, J-P. « Traitement des eaux », Éd. Le Griffon d'argile, Québec, Canada (1984).
9. Fiessinger, F. « La coagulation: errements anciens et connaissances nouvelles », T.S.M. L'Eau, Avril, (1976) 147-161.
10. Kemmer, F.N. « NALCO, Manuel de l'eau », Éd. Technique et Documentation Lavoisier, Paris, France (1984).
11. Anonymous, X. « Chapter 13 treatment processes: coagulation and filtration », Draft Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand, October 2005.
12. Bolto, B.A. « Soluble polymers in water purification » *Prog. Polym. Sci.* 20, 6 (1995) 987-1041.

13. LeChevallier, M.W. et Au, K.-K. « Water treatment and pathogen control: process efficiency in achieving safe drinking water », WHO drinking water qualities series Published on behalf of the WHO by IWA Publishing, Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H0QS, UK (2004).
14. Santé Canada (2004) « Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: Documentation à l'appui – La turbidité », Bureau de la qualité de l'eau et de la santé, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario), Canada (2004).
15. Bechac, J.-P., Boutin, P., Mercier, B. et Nuel, P. « Traitement des eaux usées », 2^{ième} Éd. nouveau tirage, Éd. Eyrolles, Paris, France (1987).
16. Berné, F. et Cordonnier, J. « Traitement des eaux », Éd. Technip, Paris, France (1991).
17. Wilkinson, K.J., Nègre, J.-C. et Buffle, J. « Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of NOM » *J. Contaminant Hydrology* 26 (1997) 229-243.
18. Desjardins, R. « Le traitement des eaux », 2^{ième} Éd. revue et améliorée, Éd. de l'École Polytechnique de Montréal, Canada (1997).
19. Doré, M. « Chimie des oxydants et traitement des eaux », Éd. Technique et Documentation Lavoisier, Paris, France (1989).
20. Yen, T.F. « Environmental chemistry: chemical principles for environmental processes » volume 4B, Prentice Hall, PTR, NJ, Etats-Unis (1999).
21. Van der Wal, A., Minor, M., Norde, W., Zehnder, A.J.B. et Leyklema, J. « Conductivity and dielectric dispersion of gram-positive bacterial cells » *J. Coll. Interf. Sci.* 186 (1997) 71-79.
22. Van der Wal, A., Minor, M., Norde, W., Zehnder, A.J.B. et Leyklema, J. « Electrokinetic potential of bacterial cells » *Langmuir* 13 (1997) 165-171.
23. McLachlan, D. « Fundamentals of water treatment », Fluid Treatment Solutions, Inc. (Éd.) URL:
<http://www.fluxpro.com/electrostatic2/pdfs/Water%20Treatment%20White%20Paper.pdf> (2002) (consulté le 5/5/04).
24. Duan, J. et Gregory, J. « Coagulation by hydrolysing metal salts » *Advances in Coll. Interf. Sci.* 100-102 (2003) 475-502.
25. Tambo, N. et Matsui, Y. « Performance of fluidized bed pellet bed separator for high-concentration suspension removal » *Aqua* 30, 1 (1989) 16-22.

26. Dentel, S.K. « Characterizing coagulation processes with the streaming-current detector », *Water Supply*, 9, Jönköping (1991) S71-S75.
27. Averill, D.W., Eastwood, G.T., Murphy, K.L., Snodgrass, W.J. et Wood, J.A. « Analysis and modelling of particle size distributions in flocculant suspensions » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S103-S108.
28. Tang, H.-X. et Stumm, W. « The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species – I. preformed polymers by base addition » *Water Res.* 21, 1 (1987) 115-121.
29. Dentel, S.K. « Application of the precipitation-charge neutralization model of coagulation » *Env. Sci. Tech.* 22, 7 (1988) 825-832.
30. Cathalifaud, G., Wais Mossa, M.T. et Mazet, M. « Preformed ferric hydroxide flocs as adsorbents of HS », Paper presented at the IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Coag., Flocc., Filt., and Sedi.*, Geneva, Switzerland, 1-3 Sept. (1992) 71-82.
31. Thomas, D.N., Judd, S.J. et Fawcett, N. « Flocculation modelling: a review » *Water Res.* 33, 7 (1999) 1579-1592.
32. Eikebrokk, B. « Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters ». In Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 65-72.
33. Yan, M., Wang, D., You, S., Qu, J. et Tang, H. « Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant » *Water Res.* 40 (2006) 3621-3627.
34. Whittington, P.N. et George, N. « The use of laminar tube flow apparatus for optimizing chemical and hydrodynamic conditions for microbial floc formation » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S27-S32.
35. Ives, K.J. « Experiments in orthokinetic flocculation »; chapt. 15; *Solid-Liquid Separation*, Editor Gregory, J.; Published for the Soc. of Chem. Industry; London Limited Publishers by Ellis, H.; Clichester (1984).
36. Ives, K.J. et Al Dibouni, M. « Orthokinetic flocculation of latex microspheres » *Chemical Eng. Science* 34, (1979) 983-991.
37. Camp, T.R. et Stein, P.C. « Velocity gradients and internal work in fluid motion » *J. of the Boston Soc. of Civil Eng.* XXX, 4, Oct., (1943) 219-237.
38. Látal, M., Tesařík, I. Zeman, R., Vidlar, A. et Žáček, J. « Flocculation in Taylor vortices » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S17-S20.

39. De Dianous, F. et Dernaucourt, J.C. « Advantages of weighted flocculation in water treatment » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S43-S46.
40. Van Benschoten, J.E. et Edzwald, J.K. « Chemical aspects of coagulation using aluminum salts - I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride », *Water Res.* 24, 12 (1990) 1519-1526.
41. Dentel, S.K. et Gossett, J.M. « Mechanisms of coagulation with aluminum salts » *J. AWWA* 80, 4 (1988) 187-198.
42. Carroll, B.A. et Hawkes, M.J. « Operational experiences of converting from aluminium to iron coagulation at a water supply treatment works » *Water Supply* 9, Jönköping (1991) S53-S58.
43. Mollah, Y.A.M., Schennach, R., Parga, J.R. et Cocke, D.L. « Electrocoagulation — science and applications » *J. Hazard. Mater* B84 (2001) 29–41.
44. Dentel, S.K. « Optimizing coagulant additions from laboratory and field test methods », *Proceed. AWWA Seminar « Influence of coagulation on the selection, operation and performance of water treatment facilities »*, 14 Juin (1987).
45. Aouabed, A., Ben aim, R. et Hadj-boussaad, D.E. « Extraction and characterization of organic matter from surface waters (reservoir of Keddara in Algeria) » *Environ. Technol.* 22 (2001) 597-606.
46. Park, N., Kwon, B., Kim, S.-D. et Cho, J. « Characterizations of the colloidal and microbial organic matters with respect to membrane foulants » *J. Memb. Sci.* 275 (2006) 29-36.
47. Yiantsios, S.G. et Karabelas, A.J. « An experimental study of HA and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing » *Desalination* 140 (2001) 195-209.
48. Zouboulis, A.I., Chai, X.-L. et Katsoyiannis, I.A. « The application of bioflocculant for the removal of HA from stabilized landfill leachates » *J. Environ. Management* 70 (2004) 35-41.
49. Kochany, J. et Smith, W. « Application of HS in environmental remediation » *WM'01 Conference, February 25-March 1 (2001) Tucson, AZ.*
50. McKnight, D. « Aquatic contaminants in colloidal phases and humic complexes », URL: <http://www.usgs.gov/tech-transfer/factsheets/94-065.html> (2002)
51. Koopal, L.K., Goloub, T.P., et Davis, T.A. « Binding of ionic surfactants to purified HA » *J. Coll. Interf. Sci.* 275 (2004) 360-367.

52. Aouabed, A. « Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-floculation de la MON des eaux du barrage de Keddara (Algérie) », Thèse de Doctorat d'État, Départ. de Chimie Indust., Uni. S.D. de Blida (2003).
53. Heil, C.A. « Influence of humic, fulvic and hydrophilic acids on the growth, photosynthesis and respiration of the dinoflagellate *Prorocentrum minimum* (Pavillard) Schiller » *Harmful Algae* 4 (2005) 603-618.
54. Eyheraguibel, B. « Caractérisation des SH biomimétiques – Effets sur les végétaux » Thèse de Doctorat, Toulouse, France (2004).
55. Wall, A.W., et Choppin, G.R. « HA coagulation: influence of divalent cations » *Applied Geochemistry* 18 (2003) 1573-1582.
56. Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Lucas, Y. et Benaim, J.Y. « Effects of UV-visible irradiation on NOM from the Amazon basin » *Sci. Total Environment* 321 (2004) 231-239.
57. Übner, M., Lepane, V., Lopp, M. et Kaljurand, M. « Electrophoretic aggregation of HA » *J. Chromatography A* 1045 (2004) 253-258.
58. Hur, J. et Schlautman, M.A. « Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite » *J. Coll. Interf. Sci.* 277 (2004) 264-270.
59. Duan, J., Wang, J., Graham, N. et Wilson, F. « Coagulation of HA by aluminium sulphate in saline water conditions » *Desalination* 150 (2002) 1-14.
60. Rehring, J.P. et Edwards, M. « Copper corrosion in potable water systems: impacts of NOM and water treatment processes » *Corrosion Eng.* 52, 4 (1996) 307-317.
61. Basu, O.D. et Huck, P.M. « Removal of HA by biofiltration » *Water Sci. Techn.: Water Supply* 4, 4 (2004) 147-154.
62. Kim, H.-C. et Yu, M.-J. « Characterization of NOM in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control » *Water Res.* 39 (2005) 4779-4789.
63. Duchaufour, P. « Pédologie, pédogenèse et classification », 2^{ème} Éd., Masson, France (1983).
64. Achour, S. « La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques », Thèse de Magister, École Nationale Polytechnique d'El-Harrach (1992).
65. Newcombe, G. « Activated carbon and soluble HS: adsorption, desorption, and surface charge effects » *J. Coll. Interf. Sci.* 164 (1994) 452-462.

66. Bouras, O. « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation » Thèse de Doctorat, Limoges, France (2003).
67. Sibling, S. et Dittrich, M. « Précipitation de calcite à la surface des cyanobactéries » *Eawag News* 60f/Juillet (2006) 14-15.
68. Cheng, W.P., Chi, F.H. et Yu, R.F. « Effect of phosphate on removal of HS by aluminum sulfate coagulant » *J. Coll. Interf. Sci.* 272 (2004) 153-157.
69. Tombácz, E., Libor, Z., Illés, E., Majzik, A. et Klumpp, E. « The role of reactive surface sites and complexation by HA in the interaction of clay mineral and iron oxide particles » *Organic Geochemistry* 35 (2004) 257-267.
70. Beckett, R., Jue, Z. et Giddings, J.C. « Determination of molecular weight distributions of fulvic and HA using flow-field-flow fractionation » *Env. Sci. Tech.* 21, 3 (1987) 289-295.
71. Plaza, C., D'Orazio, V. et Senesi, N. « Copper(II) complexation of HA from the first generation of EUROSOILS by total luminescence spectroscopy » *Geodema* 125 (2005) 177-186.
72. Alvarez-Puebla, R.A., Goulet, P.J.G. et Garrido, J.J. « Characterization of the porous structure of different humic fractions » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 256 (2005) 129-135.
73. Larose, J. « Le traitement des eaux humiques: procédés physico-chimiques et biologiques avec préozonation », Thèse de Doctorat, Montpellier, France (1982).
74. Van Breemen, A.N., Nieuwstad, T.J. et Van Der Meent-Olieman, G.C. « The fate of FA during water treatment » *Water Res.* 13 (1979) 771-779.
75. Nguyen, K.L., Lewis, D.M., Jolly, M. et Robinson, J. « Determination of soluble aluminium concentration in alkaline humic water using atomic absorption spectrophotometry » *Water Res.* 38 (2004) 4039-4044.
76. Durand, C., Ruban, V. et Amblès, A. « Characterisation of complex organic matter present in contaminated sediments from water retention ponds » *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 17-28.
77. Alvarez-Puebla, R.A. et Garrido, J.J. « Effect of pH on the aggregation of a gray HA in colloidal and solid states » *Chemosphere* 59 (2005) 659-667.
78. Glaser, H.T. et Edzwald, J.K. « Coagulation and direct filtration of HS with polyethylemine » *Env. Sci. Tech.* 13, 3 (1979) 299-305.
79. Thurman, E.M., Wershaw, R.L., Malcolm, R.L. et Pinckney, D.J. « Molecular size of aquatic HS » *Org. Geochem.* 4 (1982) 27-35.

80. Qi, B.C., Aldrich, C. et Lorenzen, L. « Effect of ultrasonification on the HA extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion » *Chem. Eng. J.* 98 (2004) 153-163.
81. Alvarez-Puebla, R.A., Garrido, J.J., Valenzuela-Calahorro, C. et Goulet, P.J.G. « Retention and induced aggregation of Co(II) on a HS: sorption isotherms, infrared absorption, and molecular modeling » *Surface Sci.* 575 (2005) 136-146.
82. Duan, J., Graham, N.J.D. et Wilson, F. « Coagulation of HA by ferric chloride in saline (marine) water conditions » *Water Sci. Tech.* 47, 1 (2002) 41-48.
83. Moriguchi, T., Yano, K., Nakagawa, S. et Kaji, F. « Adsorption of HA on hydroxyapatites » *Phosphorus Res. Bulletin* 16 (2003) 65-74.
84. Edzwald, J.K., Haff, J.D. et Boak, J.W. « Polymer coagulation of HA waters » *J. Environ. Eng. Division* 103, N.EE6 (1977) 989-1000.
85. Marinsky, J.A. et Ephraim, J. « A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and FA). 1. Analysis of the influence of polyelectrolyte properties on protonation equilibria in ionic media: fundamental concepts » *Env. Sci. Tech.* 20, 4 (1986) 349-354.
86. Ephraim, J., Alegret, S., Mathuthu, A., Bicking, M., Malcolm, R.L. et Marinsky, J.A. « 2. Influence of polyelectrolyte properties and functional group heterogeneity on the protonation of FA » *Env. Sci. Tech.* 20, 4 (1986) 354-366.
87. Ephraim, J. et Marinsky, J.A. « 3. Influence of polyelectrolyte properties and functional heterogeneity on the copper ion binding equilibria in an Armadale Horizons Bh FA sample » *Env. Sci. Tech.* 20, 4 (1986) 367-376.
88. Duchaufour, P. « Précis de pédologie », 2^{ème} Éd., Masson & C^{ie} Éditeurs, France (1965).
89. Buschmann, J. et Sigg, L. « Antimony(III) binding to HS: influence of pH and type of HA » *Environ. Sci. Tech.* 38 (2004) 4535-4541.
90. Hertkorn, N., Perdue, E.M. et Kettrup, A. « A potentiometric and ¹¹³Cd NMR study of cadmium complexation by NOM at two different magnetic field strengths » *Anal. Chem.* 76 (2004) 6327-6341.
91. García, C.D. et Ortiz, P.I. « Characterization and application of HA modified carbon electrodes » *Talanta* 61 (2003) 547-556.
92. Edzwald, J.K. « Coagulation in drinking water treatment: particles, organics, and coagulants », Paper presented at the IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle

- Separation Conference on *Coag., Flocc., Filt., and Sedi.*, Geneva, Switzerland, 1-3 Sept. (1992) 1-15.
93. Edzwald, J.K., Becker, W.C. et Tambini, S.J. « Organics, polymers, and performance in direct filtration » *J. Environ. Eng.* 113, 1 (1987)167-185.
 94. Illés, E. et Tombácz, E. « The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of HA on magnetite » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 230 (2004) 99-109.
 95. Prado, A.G.S. et Airoidi, C. « HA-divalent cation interactions » *Thermochimica Acta* 405 (2003) 287-292.
 96. Prado, A.G.S., Miranda, B.S. et Dias, J.A. « Attachment of two distinct HA onto a silica gel surface » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 242 (2004) 137-143.
 97. O'Melia, C.R., Becker, W.C. et Au, K.-K. « Removal of HS by coagulation ». In Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 55-64.
 98. Ong, H.L. et Bisque, R.E. « Coagulation of humic colloids by metal ions » *Soil Sci.* 106, 3 (1968) 220-224.
 99. Edwards, G.A. et Amirtharajah, A. « Removing color caused by HA » *J. AWWA* 77, 3 (1985) 50-57.
 100. Filella, M., Buffle, J. et Leppard, G.G. « Characterization of submicron colloids in freshwaters: evidence for their bridging by organic structures », Paper presented at the IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Coag., Flocc., Filt., and Sedi.*, Geneva, Switzerland, 1-3 Sept. (1992) 71-82.
 101. Plankey, B.J. et Patterson, H.H. « Kinetics of aluminum-FA complexation in acidic waters » *Environ. Sci. Tech.* 21, 6 (1987) 595-601.
 102. Ching-Jey, J.K. et Amy, G.L. « Factors affecting coagulation with aluminium sulfate - II. Dissolved organic matter removal » *Water Res.* 22, 7 (1988) 863-872.
 103. Hankins, N.P., Lu, N. et Hilal, N. « Enhanced removal of heavy metal ions bound to HA by polyelectrolyte flocculation » *Sep. Purif. Tech.* 51 (2006) 48-56.
 104. Terashima, M., Fukushima, M. et Tanaka, S. « Evaluation of solubilizing ability of humic aggregate basing on the phase-separation model » *Chemosphere* 57 (2004) 439-445.
 105. Kam, S.-K. et Gregory, J. « The interaction of HS with cationic polyelectrolytes » *Water Res.* 35, 15 (2001) 3557-3566.

106. Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorro, C. et Garrido, J.J. « Retention of Co(II), Ni(II), and Cu(II) on a purified brown HA. Modeling and characterization of the sorption process » *Langmuir* 20 (2004) 3657-3664.
107. Jiaqian, J. et Graham, N.J.D. « Removal of algae and THM precursors by coagulation » *Water Treat.* 7 (1992) 155-168.
108. Chadik, P.A. et Amy, G.L. « Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption » *J. Environ. Eng.* 113, 6 (1987) 1234-1248.
109. Moriguchi, T., Yano, K., Nakagawa, S. et Kaji, F. « Adsorption of aquatic HS on hydroxyapatite in water » *Phosphorus Res. Bulletin* 18 (2005) 83-92.
110. Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S. et Gad, H.M.H. « A study of the factors affecting the removal of HA by activated carbon prepared from biomass material » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 (2004) 1-10.
111. Beveridge, A. et Pickering, W.F. « Influence of humate-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels » *Water, Air, and Soil Pollution* 14 (1980) 171-185.
112. Leiknes, T., Ødegaard, H. et Myklebust, H. « Removal of NOM in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes » *J. Membrane Sci.* 242 (2004) 47-55.
113. Saint-Fort, R. et Visser, S.A. « Study of the interactions between atrazine, diazinon and lindane with HA of various molecular weights » *J. Environ. Sci. Health A* 23, 6 (1988) 613-624.
114. Karlsson, S., Hakansson, K. et Allard, B. « Simultaneous dissolution of organic acids in sequential leaching of sediment bound trace metals » *J. Environ. Sci. Health A* 22, 6 (1987) 549-562.
115. Liu, Y. et Mou, S. « Determination of bromate and chlorinated haloacetic acids in bottled drinking water with chromatographic methods » *Chemosphere* 55 (2004) 1253-1258.
116. Elovitz, M.S., Von Gunten, U. et Kaiser, H.-P. « The influence of dissolved organic matter character on ozone decomposition rates and R_{ct} ». (Ch. 16) In *NOM and DBPs characterization and control in drinking water*; ACS Symposium Series 761; Barrett, S.E., Krasner, S.W., et Amy, G.L., Eds; American Chemical Society, (2000) 248-269.
117. Jung, A.-V., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B.S. et Bersillon, J.-L. « Coagulation of HS and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation » *Water Res.* 39 (2005) 3849-3862.

118. Świetlik, J., Raczyk-Stanisławiak, U., Biłozor, S., Ilecki, W. et Nawrocki, J. « Adsorption of NOM oxidized with ClO_2 on granular activated carbon » *Water Res.* 36 (2002) 2328-2336.
119. Yang, X., Shang, C. et Huang, J.-C. « DBPs formation in breakpoint chlorination of wastewater » *Water Res.* 39 (2005) 4755-4767.
120. Van Benschoten, J.E. et Edzwald, J.K. « Chemical aspects of coagulation using aluminum salts - II. Coagulation of FA using alum and polyaluminum chloride » *Water Res.* 24, 12 (1990)1527-1535.
121. Edzwald, J.K. et Tobiason, J.E. « Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view ». In Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 73-80.
122. Lorenc-Grabowska, E. et Gryglewicz, G. « Adsorption of lignite-derived HA on coal-based mesoporous activated carbons » *J. Coll. Interf. Sci.* 284 (2005) 416-423.
123. Zouboulis, A.I., Jun, W. et Katsoyiannis, I.A. « Removal of HA by flotation » *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 231 (2003) 181-193.
124. Ødegaard, H., Eikebrokk, B. et Storhaug, R. « Processes for the removal of HS in water - an overview based on Norwegian experience ». In Conference proceedings, International IAWQ-IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation Conference on *Removal of HS from water*; Ødegaard, H., Ed; Trondheim, Norway, 24-26 June (1999) 3-10.
125. Betteley, A. « Physical methods of liquid effluent treatment-separation processes. An outline of the role of the separation processes in effluent treatment including pros and cons of selected electrically-intensive techniques in comparison to gravity settlement » *Building Res. Inf.* 20, 2 (1992) 102-108.
126. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R. et King, S. « Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for NOM removal » *Water Res.* 35, 11 (2001) 2669-2676.
127. Zhou, P., Yan, H. et Gu, B. « Competitive complexation of metal ions with HS » *Chemosphere* 58 (2005) 1327-1337.
128. Kazpard, V., Lartiges, B.S., Frochot, C., d'Espinose de la Caillerie, J.B., Viriot, M.L., Portal, J.M., Görner, T. et Bersillon, J.-L. « Fate of coagulant species and conformational effects during the aggregation of a model of a HS with Al_{13} polycations » *Water Res.* 40 (2006) 1965-1974.

129. Ghernaout, D. « Étude électrophysico-chimique de la coagulation de la matière minérale (bentonite) et de la matière organique (AH) », Thèse de Magister, Départ. de Chimie Indust., Uni. S.D. de Blida (1997).
130. Lippold, H., Mansel, A. et Kupsch, H. « Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of contaminant metals: competition and flocculation effects » J. Contam. Hydrol. 76 (2005) 337-352.
131. Klučáková, M. et Pekař, M. « Solubility and dissociation of lignitic HA in water suspension » Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 252 (2005) 157-164.
132. Ghernaout, D., Naceur, M.W. et Khelifa, A., Étude électrophysicochimique de la coagulation de la matière minérale (bentonite) et de la matière organique (AH), 3^{ème} Congrès Maghrébin de Génie des Procédés (COMAGEP III), Tamanrasset, 10-13 Mai 1998 (Poster).
133. Levenspiel, O. « Chemical Reaction Engineering », 3^{ème} Éd., John Wiley & Sons, New York, 1999.
134. Anđelković, T., Perović, J., Purenović, M. et Anđelković, D. « Destabilization and aggregation of aqueous HA solution by metal ions » Facta Universitatis - Physics, Chemi. Tech. 3 (2004) 79-85.
135. Illés, E. et Tombácz, E. « The effect of HA adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles » J. Coll. Interf. Sci. 295 (2006) 115-123.
136. Kasprzyk-Hordern, B. « Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment » Advances in Coll. Interf. Sci. 110 (2004) 19-48.
137. Mollah, Y.A.M., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. et Cocke, D.L. « Fundamentals, present and future perspectives of EC » J. Hazard. Mater B114 (2004) 199–210.
138. Holt, P.K., Barton G.W, Wark, M. et Mitchell, C.A. « A quantitative comparison between chemical dosing and EC » Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 211 (2002) 233-248.
139. Feuillade, G., Gueraud, S., Brizard, Y. et Lahitte, C. « L'EC et la production d'eau potable: faisabilité, intérêts et performances », 4^{ème} Congrès International GRUTTEE 22-23 novembre (2001), Limoges (France).
140. Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R. et Peterson, E. « EC mechanism for COD removal » Sep. Purif. Tech. 56 (2007) 204-211.

141. Encarta, Encyclopédie Microsoft, Etats-Unis (2000).
142. Vial, M. « Le pouvoir naturel des aimants », Éd. API Presse, Saint-Étienne, France (2004).
143. Alimi, F., Tlili, M., Gabrielli, C., Maurin, G. et Ben Amor, M. « Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate » *Water Res.* 40 (2006) 1941-1950.
144. Fouillé, A. et Naudet, C. « Électrotechnique à l'usage des Ingénieurs », tome 1, « électromagnétisme, courants alternatifs », 1^{ère} Éd., 1946, 11^{ième} Rééd., Dunod, France (1985).
145. Ouahes, R. et Devallez, B. « Chimie générale », 3^{ième} Éd. corrigée, Opu-Sned, Alger (1986).
146. Le Petit Larousse, Larousse /VUEF, France (2001).
147. Smirnov, I. « Activated water (review article) » *Electronic J. Biotech.* (Chile) 6, 2, (2003) 128-142 (Disponible on line au <http://www.ejbiotechnology.info/content/vol6/issue2/full/4>).
148. Chibowski, E., Holysz, L., Szczes, A. et Chibowski, M. « Precipitation of calcium carbonate from magnetically treated sodium carbonate solution » *Coll. Surf. A: Physichem. Eng. Aspects* 225 (2003) 63-73.
149. Botello-Zubiate, M.E., Alvarez, A., Martinez-Villafane, A., Almeraya-Calderon, F. et Matutes-Aquino, J.A. « Influence of magnetic water treatment on the calcium carbonate phase formation and the electrochemical corrosion behavior of carbon steel » *J. Alloys and Compounds* 369 (2004) 256-259.
150. Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G. et Keddou, M. « Magnetic water treatment for scale prevention » *Water Res.* 35, 13 (2001) 3249-3259.
151. Lipus, L.C., Krope, J. et Crepinsek, L. « Dispersion destabilization in magnetic water treatment » *J. Coll. Interf. Sci.* 236 (2001) 60-66.
152. Kobe, S., Drazic, G., McGuinness, P.J. et Strazisar, J. « The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device » *J. Magn. Magn. Mater.* 236 (2001) 71-76.
153. Kobe, S., Drazic, G., McGuinness, P.J., Meden, T., Sarantopoulou, E., Kollia, Z. et Cefalas, A.C. « Control over nanocrystallization in turbulent flow in the presence of magnetic fields » *Materials Science and Engineering C23* (2003) 811-815.

154. Kney, A.D. et Parsons, S.A. « A spectrophotometer-based study of magnetic water treatment: Assessment of ionic vs. surface mechanisms » *Water Res.* 40 (2006) 517-524.
155. Holysz, L., Chibowski, M., Chibowski, E. « Time-dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment » *Coll. Surf. A: Physichem. Eng. Aspects* 208 (2003) 231-240.
156. Kozic, V. et Lipus, L.C. « Magnetic water treatment for a less tenacious scale » *J. Chemical Information and Computer Sci.* 43, 6 (2003) 1815-1819.
157. Labanowski, J. « Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation », Thèse de Doctorat, Dept. Chim., Université de Limoges, France (2004).
158. Can, O.T., Bayramoglu, M. et Kobya, M. « Decolorization of Reactive Dye Solutions by EC using aluminum electrodes » *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3391-3396.
159. Jiang, J.-Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G.H. et Brandon, N. « Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment » *Water Res.* 16 (2002) 4064-4078.
160. Paul, A.B. « Electrolytic treatment of turbid water in package plant », 22nd WEDC Conference, New Delhi, India, 1996.
161. Chen, G. « Electrochemical technologies in wastewater treatment » *Sep. Pur. Tech.* 38 (2004) 11-41.
162. Lu, Y., Liu, J., Tang, J., Wei, B. et Zhang, X. « The removal of HA from water by solvent sublation » *J. Coll. Interf. Sci.* 283 (2005) 278-284.
163. Barkley, N.P., Farrell, C. et Williams, T. « Electro-Pure Alternating Current EC », Emerging Technology Summary, SITE. USEPA EPA/540/S (1993) 93/504.
164. Childress, A.E., Vrijenhoek, E.M., Elimelech, M., Tanaka, T.S. et Beuhler, M.D. « Particulate and THM precursor removal with ferric chloride » *J. Environ. Eng.* 11 (1999) 1054-1061.
164. Al-Malack, M.H., Bukhari, A.A. et Abuzaid, N.S. « Crossflow microfiltration of electrocoagulated kaolin suspension: fouling mechanism » *J. Memb. Sci.* 243 (2004) 143-153.
165. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C. et Rambaud, A. « Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell » *Water Res.* 35, 13 (2001) 3235-3241.

166. Feng, C., Suzuki, K., Zhao, S., Sugiura, N., Shimada, S. et Maekawa, T. « Water disinfection by electrochemical treatment » *Boires. Tech.* 94 (1) (2004) 21-25.
167. Diao, H.F., Li, X.Y., Gu, J.D., Shi, H.C. et Xie, Z.M. « Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction » *Proc. Bioc.* 39 (11) (2004)1421-1426.
168. Holt, P.K., Barton, G.W. et Mitchell, C.A. « EC as a wastewater treatment », *The Third Ann. Australian Enviro. Eng. Res. Event*, 23-26 Nov., Castlemaine, Victoria, Australia (1999).
169. Holt, P.K., Barton, G.W. et Mitchell, C.A. « The future for EC as a localized water treatment technology » *Chemosphere* 59 (2005) 355-367.
170. Holt, P.K., Barton, G.W. et Mitchell, C.A. « Deciphering the science behind EC to remove suspended clay particles from water » *Water Sci. Technol.* 50, 12 (2004) 177-184.
171. Sawada, A., Tanaka, S., Fukushima, M. et Tatsumi, K. « Electrokinetic remediation of clayey soils containing copper (II)-oxinate using HA as a surfactant » *J. Hazard. Mater.* B96 (2003)145–154.
172. Rorno, R.F.V. et Pitts, M.M. « Application of electrotechnology for removal and prevention of reverse osmosis biofouling » *Environ. Prog.* 18 (1999) 107-112.
173. Zhu, B., Clifford, D.A. et Chellam, S. « Comparison of EC and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes » *Water Res.* 39 (2005) 3098-3108.
174. Parga, J.R., Cocke, D.L., Valenzuela, J.L., Gomes, J.A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H. et Weir, M. « Arsenic removal via EC from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México » *J. Hazard. Mater.* B124 (2005) 247-254.
175. Gürses, A., Yalçın, M. et Doğar, C. « EC of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables » *Waste Manag.* 22 (2002) 491-499.
176. Kovacheva-Ninova, V. « Electrochemical treatment of mine waste waters containing heavy metal ions », *Ann. of Uni. of Min. and Geo. 'St. Ivan Rilski'*, 46, II, Min. and Min. Proc. (2003) 215-220.
177. Kovacheva-Ninova, V. et Parlapanski, M.D. « Sono-EC of iron hydroxides » *Coll. Surf. A: Physico. and Eng. Aspects* 149 (1999) 603-608.

178. Koparal, A.S. et Ögütveren U.B. « Removal of nitrate from water by electroreduction and EC » *J. Hazard. Mater.* B89 (2002) 83-94.
179. Rodier, J. « L'analyse de l'eau », 8^{ième} Éd., Dunod, Paris, France (2005).
180. Pourbaix, M. « Atlas d'équilibres électrochimiques », Éd. Gauthiers Villard, France (1963).
181. Murugananthan, M., Bhaskar Raju, G. et Prabhakar, S. « Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by EC » *J. Hazard. Mater.* B109 (2004) 37-44.
182. Buso, A., Giomo, M., Boaretto, L. et Paratella, A. « New electrochemical reactor for wastewater treatment: mathematical model » *Chem. Eng. Proc.* 36 (1997) 411-418.
183. Meyer, A., Daianer, J. et Leclerc, H. « Cours de Microbiologie générale », Doin, Paris, France (1988).
184. Li, M., Qu, J.-H. et Peng, Y.-Z. « Sterilization of *E. Coli* cells by the application of pulsed magnetic field » *J. Environ. Sci.* 16(2) (2004) 348-352.
185. Drees, K.P., Abbaszadegan, M. et Maier R.M. « Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage » *Water Res.* 37 (2003) 2291-2300.
186. Larue, O. et Vorobiev, E. « Floc size estimation in iron induced EC and coagulation using sedimentation data » *Int. J. Miner. Process.* 71 (2003) 1–15.
187. Kerwick, M.I., Reddy, S.M., Chamberlain, A.H.L. et Holt, D.M. « Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection? » *Electro. Acta* 50 (2005) 5270-5277.
188. Cañizares, P., Martínez, F., Carmona, M., Lobato, J. et Rodrigo, M.A. « Continuous EC of synthetic colloid-polluted wastes » *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8171-8177.
189. Cañizares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martínez, F. et Rodrigo, M.A. « Electrodissolution of aluminium electrodes in EC processes » *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4178-4185.
190. Cañizares, P., Martínez, F., Lobato, J. et Rodrigo, M.A. « Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques » *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 233-240.
191. Hu, C.-Y., Lo, S.-L. et Kuan, W.-H. « Simulation the kinetics of fluoride removal by EC process using aluminum electrodes » *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 180-185.
192. Ying, T.-Y., Yiacoumi, S. et Tsouris, C. « An electrochemical method for the formation of magnetite particles » *J. Dispersion Sci. Technol.* 23, 4 (2002) 569-576.
193. Motheo, A.J. et Pinhedo, L. « Electrochemical degradation of HA » *The Sci. Total Environ.* 256 (2000) 67-76.

194. Benlemmane, W. « L'application du procédé photo-Fenton hétérogène à la dégradation des composés organiques dans l'eau », Mémoire de Magister, Départ. de Chimie Indust., Uni. S.D. de Blida (2005).
195. Goupy, J. « Pratiquer les plans d'expériences », Dunod, 2005.
196. Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S. et Buddhasukh, D. « EC and subsequent recovery of phenolic compounds » *Analytical Sci.* 16 (2000) 1083-1084.
197. Mameri, N. Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. et Bariou, B. « Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by EC process using bipolar aluminium electrodes » *Water Res.* 32 (1998) 1604-1612.
198. Ghernaout, D., Badis, A., Kellil, A. et Ghernaout, B. « Application of EC in *Escherichia coli* culture and two surface waters » *Desalination* 219 (2008) 118–125.
199. Saiba, A., Ghernaout, D., Kourdali, S. et Kellil, A. « EC de l'eau de Barrage Ghrib en continu utilisant des électrodes de fer et d'aluminium », 31 mai-06 juin 2006, Semaine Mondiale de l'Environnement; Alger, Capitale Mondiale de l'Environnement, École Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Alger.
200. Ghernaout, D., Ghernaout, B. et Boucherit, A. « Effect of pH on EC of bentonite suspensions in batch using iron electrodes », *J. Dispersion Sci. Technol.* 29 (2008) 1272-1275 (accepted as "letter to the Editor").