

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département du Génie Rural

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie Rural

**ELIMINATION DES SUBSTANCES
HUMIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION**

Par

Wadia MANSOURI Epouse BELMILOUD

Devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur, U de Blida	Président
G. NEZZAL	Professeur, U.S.T.H.B. Alger	Examinatrice
A. AOUABED	Maître de conférence, U de Blida	Examineur
A. KELLIL	Professeur, U de Blida	Rapporteur

Blida, octobre 2004

ملخص

إزالة المادة العضوية الطبيعية (المواد الهيليومية) المنحلة في الماء قبل تعرضها إلى المطهرات الاعتيادية، يعتبر حالياً أحد مطالع الأهداف من طرف الأبحاث في مجال معالجة المياه.

الهدف من هذا العمل هو دراسة مقارنة تأثير أصل و تركيب المواد العضوية على قابلية التخثير - التكتل- و بالتالي، على فعالية فصلها من الطبقة المائية.

مادتين هيوميتين مختلفتين، الأولى مضعة "حمض هيومي - الدرش" و الأخرى طبيعية مستخلصة من الهيومس "مادة عضوية أرضية" قد تميز بواسطة تقنيات مختلفة. هذا التميز أثبت خاصة بأن الأولى غنية بالحمض الهيومي أما الثانية غنية بالحمض الفلفي.

تأثير عدة عوامل على مردود إزالة هاتين المادتين العضويتين درس في Jar-test : تركيز كبريت الألمنيوم، الpH، تركيز المواد الهيومية و أخيراً، إضافة إلى الإلكترونات العضوية، من بين النتائج التجريبية البارزة لتقييم اختلاف النتائج بواسطة طريقتين لقياس الإمتصاص (الطفا و الراشح) :

- المادة الهيومية الطبيعية (غنية بالحمض الفلفي) صعبة للتكتل و بالتالي للفصل من الماء مقارنة مع المادة الهيومية المصنعة.
 - المجال المثالي لتكتل المواد الهيومية ينحصر بقرب القيمة بين 6 و 7 هذا المجال ينتقل إلى الpH القاعدي عند ارتفاع المخثر.
 - إزالة المواد الهيومية بالترشح عبر الغشاء أحسن بوضوح من الطفا، مجال الpH المثالي بين هو 5 و 6.
 - في وجود كبريت الألمنيوم، أثر إضافة الإلكترونات (الكثيوني أو الأينوني) على إزالة المواد الهيومية يتوقف على الpH الماء، الأينوني له أثر إيجابي عند الpH الحامضي، الكثيوني عند الpH الحيادي و القاعدي.
- كلمات مفاتيح : المواد الهيليومية - التخثير - التكتل - كبريت الألمنيوم .

Résumé

L'élimination de la MON (substances humiques) dissoutes dans l'eau avant leur mise en contact avec les désinfectants habituels, consiste actuellement l'un des objectifs visés par la recherche dans le domaine du traitement des eaux.

Le but de ce travail est l'étude comparative de l'effet de l'origine et de la composition des substances humiques sur leur aptitude de coagulation-floculation et par conséquent, sur l'efficacité de les séparer de la phase aqueuse.

Deux substances humiques différentes, l'une synthétique « acide humique- Aldrich », l'autre naturelle extraite d'une tourbe « matière organique terrestre » ont été caractérisées par différentes techniques. Cette caractérisation a mis en évidence en particulier que la première est riche en acide humique la seconde en acide fulvique.

L'incidence de plusieurs paramètres sur le rendement d'élimination de ces deux substances humiques a été étudiée en Jar-test : la dose du sulfate d'aluminium, le pH, la concentration de la substance humique et enfin, l'ajout de polymères organiques.

Parmi les résultats saillants de l'évaluation de la variation de la performance de coagulation-floculation par deux méthodes de mesure de l'absorbance (le surnageant et le filtrat), on retiendra que :

- La substance humique naturelle (riche en AF) comparativement plus difficile à flocculer et donc à séparer de l'eau que la substance humique synthétique ;
- La gamme optimale de pH de floculation des substances humiques se situe entre les valeurs 6 et 7 ; cette gamme se déplace vers les pH basiques en augmentant la dose du coagulant.
- L'élimination des substances humiques par la filtration sur membrane est nettement meilleure que le surnageant. La zone de pH optimale est comprise entre 5 et 6 ;
- En présence d'alun, l'effet de l'ajout d'un polymère (cationique ou anionique) sur l'élimination des substances humiques dépend du pH de l'eau ; le polymère anionique a un effet positif à pH acide, le cationique aux pH neutres et basiques.

Mots clés : Substances humique, Coagulation-floculation, Sulfate d'aluminium

Abstract

Eliminating the NOM (humic substances) dissolved in water before contact with the usual disinfectants, is currently one of the objectives aimed at by research in the field of the water treatment.

The aim of this survey is a comparative study of the effect of the origin and the composition of humic substances upon their ability to coagulation and flocculation and, therefore, on how efficient it is to separate them from the aqueous phase.

Two different humic substances, one synthetic (humic acid- Aldrich), the other natural extracted from a peat (organic matter of land) have been characterised by different techniques. This characterisation has particularly shown that the first is rich in humic acid and the second one is rich in fulvic acid.

The occurrence of many parameters on the performance of these two humic substances has been studied by Jar-Test: the dose of aluminium sulphate, the pH, the concentration of the humic substance and the addition of organic polymers.

Among the striking results of the experiments for the evaluation of performance variation by two methods: measure of surnageant absorbance and mesure of filtrat absorbance:

- The natural humic substance (rich in FA) comparatively more difficult to flock and thus to separate from water than the synthetic humic substance;
- The optimal range of flocculation of the humic substances reaches a value of 6 and 7. This range moves toward the basic pH with the increase of the coagulant (agent);
- The eliminating of the humic substances by filtration though a membrane is distinctly better than floating agent. The optimal band of pH is around 5 and 6;
- In presence of alun, the effect of adding a polymer (cationic or anionic) on the eliminating of humic substances depend on the pH of water, the anionic polymer having a positive effect with acid pH, the cationic polymer having at neutral and basic pH.

Key words: Humic substances, coagulation –flocculation, aluminium sulphate

REMERCIEMENTS

✚ Que Monsieur le professeur KELLIL A. accepte mes vifs remerciements et ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce présent travail. En plus du savoir, je lui reconnais l'esprit de dévouement, la patience et la sobriété, tous perceptibles à travers les orientations et les encouragements qui m'ont permis de cumuler de véritables bases de connaissances dans ce domaine.

✚ Je remercie également Monsieur le professeur KHALAF, à l'Université de Blida, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de mémoire.

✚ Que Madame NEZZAL G., professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie H. BOUMEDIENE d'Alger (U.S.T.H.B.), trouve l'expression de mes vifs remerciements d'avoir accepté de juger mon travail.

✚ Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur AOUABED A., Maître de Conférence à l'Université de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail, sans oublier ses précieux conseils.

✚ Que Monsieur BELAL, Maître de Conférence à la même université, accepte mes sincères remerciements pour m'avoir bien accueillie et facilité le travail dans son laboratoire de la faculté de chimie.

✚ Je remercie aussi Monsieur BENSAFIA D., Maître Assistant Chargé de cours à l'université de Blida pour son aide.

✚ J'exprime mes remerciements à Mademoiselle MAHDI I., maître assistante à la même université pour son aide et sa gentillesse.

✚ Mes remerciements s'adressent aussi à Mademoiselle AGOUNE A., maître assistante, Mademoiselle ZEDDAM C., maître assistante, Monsieur Belkacem technicien à l'Institut de Chimie Industrielle et Madame ZITOUNI. S., technicienne au laboratoire de Microbiologie à l'Institut d'Agronomie.

✚ Mon beau frère Hussein pour son aide, mon frère Ismaïl et ses amis BENGUERGUOURA A. et OULDOUROUIS D, ainsi que mon voisin HADJER .

✚ Mes enseignants des cycles : primaire, moyen, secondaire et supérieur.

✚ Mes parents qui ont illuminé ma vie avec leur gentillesse, leur soutien, leur encouragement et leur sens du sacrifice.

✚ Mon mari pour sa patience, son aide et son soutien moral

✚ Enfin, toutes les personnes qui m'ont soutenue, ne serait-ce que par un vœu.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1 .1 : Structures des substances humiques	17
Figure 1.2 : Protocole simplifié du fractionnement des substances humiques des sols	19
Figure 1.3 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de l'acide fulvique	21
Figure 1.4 : Diagramme de solubilité dans l'eau	27
Figure 2.1 : Cellule de filtration utilisée	41
Figure 2.2 : Appareil de Jar-test utilisé	45
Figure 2.3 : Absorbance de la substance humique synthétique en fonction de la longueur d'onde	48
Figure 2.4 : Absorbance de la substance humique naturelle en fonction de la longueur d'onde	48
Figure 2.5 : Courbe d'étalonnage de la substance humique synthétique	49
Figure 2.6 : Courbe d'étalonnage de la substance humique naturelle	49
Figure 2.7 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de la substance humique synthétique	54
Figure 2.8 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de la substance humique naturelle	54
Figure 2.9 : Spectre infrarouge de la substance humique naturelle « tourbe »	55
Figure 2.10 : Spectre infrarouge de la substance humique synthétique	56
Figure 2.11 : Spectre infrarouge de l'acide humique	57
Figure 3.1 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 25 mg/l (surnageant)	61
Figure 3.2 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 50 mg/l (surnageant)	63
Figure 3.3 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 100 mg/l (surnageant)	66
Figure 3.4 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 150 mg/l (surnageant)	66
Figure 3.5 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 25 mg/l (Filtrat)	71
Figure 3.6 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 50 mg/l (Filtrat)	71
Figure 3.7 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 100 mg/l (Filtrat)	72
Figure 3.8 : Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium 150 mg/l (Filtrat)	72
Figure 3.9 : Elimination de la substance humique synthétique par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Surnageant	74

Figure 3.10 : Elimination de la substance humique synthétique par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Surnageant	74
Figure 3.11 : Elimination de la substance humique synthétique par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Filtrat	76
Figure 3.12 : Elimination de la substance humique synthétique par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l) Filtrat	76
Figure 3.13 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 5mg/l (surnageant)	78
Figure 3.14 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 10mg/l (surnageant)	80
Figure 3.15 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 25mg/l (surnageant)	81
Figure 3.16 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 50mg/l (surnageant)	82
Figure 3.17 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 5mg/l (Filtrat)	86
Figure 3.18 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 10mg/l (Filtrat)	86
Figure 3.19 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 25mg/l (Filtrat)	87
Figure 3.20 : Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium 50mg/l (Filtrat)	87
Figure 3.21 : Elimination de la substance humique naturelle par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Surnageant	89
Figure 3.22 : Elimination de la substance humique naturelle par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Surnageant	90
Figure 3.23 : Elimination de la substance humique naturelle par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Filtrat	91
Figure 3.24 : Elimination de la substance humique naturelle par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l), Filtrat	91
Tableau 1.1 : Fréquences des bandes IR des structures constituant les extraits de la matière organique naturelle	23
Tableau 1.2. Espèces de l'hydroxyde d'aluminium	26
Tableau 1.3 : Stœchiométrie entre la concentration initiale de substances humiques et la dose de coagulants dans la bibliographie	32
Tableau 1.4 : Comparaison des pH optimaux proposés par certains auteurs	33
Tableau 2.1 : Résultats de la variation de l'absorbance en fonction du pH	46
Tableau 2.2 : Résultats obtenus pour les deux substances humiques	47
Tableau 2.3 : Pourcentage des différentes fractions des substances humiques	51

Tableau 2.4 : Bandes caractéristiques de la substance humique naturelle	53
Tableau 2.5 : Bandes caractéristiques de la substance humique synthétique	55
Tableau 2.6 : Bandes caractéristiques de l'acide humique	57
Tableau 3.1 : Concentrations de sulfate d'aluminium (alun) et de substances humiques utilisées	60
Tableau 3.2 : Efficacités de l'élimination de la SHS par 25 mg d'alun/l	61
Tableau 3.3 : Efficacités de l'élimination de la SHS par 50 mg d'alun/l	62
Tableau 3.4 : Efficacités de l'élimination de la SHS par 100 mg d'alun/l	64
Tableau 3.5 : Efficacités de l'élimination de la SHS par 150 mg d'alun/l	65
Tableau 3.6 : Les différentes conversions ainsi que le rapport calculé	67
Tableau 3.7 a : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =2.5 mg/l)	67
Tableau 3.7 b: Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =5 mg/l)	68
Tableau 3.7 c: Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =7.5 mg/l)	68
Tableau 3.8 : Efficacités obtenues par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l)	73
Tableau 3.9 : Efficacités obtenues par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l)	73
Tableau 3.10 : Rendements obtenus à la dose 10 mg d'alun /l.	79
Tableau 3.11 : Rendements obtenus aux doses 25 et 50 mg d'alun /l	80
Tableau 3.12 : Différentes conversions ainsi que le rapport calculé	82
Tableau 3.13.a : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =2.5mg/l)	83
Tableau 3.13.b : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =5mg/l)	83
Tableau 3.13.c : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD _{initial} =7.5mg/l)	84
Tableau 3.14 : Efficacités obtenues en utilisant la filtration sur membrane (Alun ; MON et pH variables)	85
Tableau 3.15 : Efficacités obtenues avec le Phenopol A321	88
Tableau 3.16 : Efficacités obtenues avec le FO4415	89

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A_{1602} : Absorbance au pic 1602
A/COD : absorbance / carbone organique dissous en $\text{cm}^{-1}/(\text{mg/l})$
AF : Acides fulviques
AH : Acides humiques
AHA : Acides haloacétiques
Alun : Sulfate d'aluminium
Al /COD : Taux de traitement
[C] : Concentration de la substance humique en (mg SH/l)
CAG : Charbon actif granulaire
CAP : Charbon actif en poudre
COD : Carbone organique dissous
COT : Carbone organique total
DBP : Produits de désinfection
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
G : Gradient de vitesse (S^{-1})
IR : Infrarouge
 M_0 : Masse initiale en (g)
MMND : Matière minérale non dissoute en (mg/l)
MO : Matière organique
MOD : Matière organique dissoute en (mg/l)
MOND : Matière organique non dissoute en (mg/l)
MON : Matière organique naturelle
MOT : : Matière organique totale en (g)
PEF : Pertes au feu
RMN : Résonance magnétique nucléaire
 SH_C : Substance humique commercialisée
SHN : Substance humique naturelle
SHS : Substance humique synthétique
SPD : Sous-produits de désinfection
THM : Trihalométhanes
TOX : Composés organohalogènes totaux
UV : Ultraviolet
USPEA : US Protection Environmental Agency

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	02
REMERCIEMENTS.....	05
TABLE DES MATIERES.....	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	09
INTRODUCTION.....	12
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES.....	14
1.1. Historique	14
1.2. Définitions.....	14
1.3. Matière organique dissoute	14
1.3.1. Caractéristiques et structures des acides humiques et fulviques	15
1.3.1.1. Acides fulviques	15
1.3.1.2. Acides humiques	15
1.4. Origines	16
1.5. Méthodes d'extraction des substances humiques	18
1.5.1. Introduction	18
1.5.2. Extraction des substances humiques de la tourbe	18
1.5.3. Extraction des substances humiques des eaux naturelle.....	18
1.6. Caractérisation des substances humiques	19
1.6.1. Absorbance UV	20
1.6.1. Acidité totale	20
1.6.3. Résonance Magnétique nucléaire (R.M.N)	22
1.6.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)	22
1.7. Effets indésirables des substances humiques dans l'eau	23
1.8. Méthodes d'élimination des substances humiques	24
1.8.1. Elimination des substances humiques par coagulation-floculation.....	24
1.8.1.1. Introduction	24
1.8.1.2. Le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$)	25
a- Réaction d'hydrolyse	25
b- Répartition des espèces d'hydrolyse à l'équilibre	26
1.8.1.3. Influence de la matière organique naturelle sur l'aluminium dans l'eau.....	27
1.8.1.4. Les polyélectrolytes	28
a- Définition	28
Les polyélectrolytes non ioniques	29
Les polyélectrolytes anioniques	29
Les polyélectrolytes cationiques	29
b- Elimination des substances humiques par les polymères et le sulfate d'aluminium	29
1.8.1.5. Paramètres influençant la coagulation des substances humiques	31
a- Type des substances humiques	31
b- Relation stoechiométrique	31
c- Influence du pH	32
d- Influence de la turbidité	33
e- Influence de la dureté de l'eau	34
f- Influence de la température	34
1.8.1.6. Mécanisme de coagulation-floculation des substances humiques.....	34
1.8.2. Elimination des substances humiques par la filtration sur membrane	35

1.8.3. Adsorption sur le charbon actif	36
1.8.3.1. Introduction	36
1.8.3.2. Mécanismes d'adsorption.....	37
1.8.3.3. Paramètres influençant l'adsorption des substances humiques sur le charbon actif.....	37
a- Influence du pH	37
b- Taille moléculaire	37
c- Oxygène dissous	38
1.9. Conclusion	38
2. MATERIEL, METHODES EXPERIMENTALES ETCARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES	40
2.1. Objectif de l'étude	40
2.2. Matériel utilisé	40
2.2.1. Solution humique naturelle	40
2.2.1.1. Extraction de la substance humique naturelle à partir de la tourbe	41
a- Essais d'extraction à l'eau distillée.....	41
b- Extraction par la solution alcaline (NaOH 10 ⁻²)	41
2.2.2. Solution mère de substance humique synthétique	43
2.2.3. Membrane de filtration	43
2.2.4. Réactifs	43
2.2.4.1. Sulfate d'aluminium	43
2.2.4.2. Polyélectrolytes	43
2.2.4.3. Autres réactifs	44
2.3. Mesures expérimentales.....	44
2.3.1. Conductivité	44
2.3.2. pH	44
2.3.3. Absorbance U.V	44
2.3.4. Spectroscopie infrarouge	44
2.4. Méthodes expérimentales	45
Mode opératoire	45
2.5. Résultats expérimentaux de la caractérisation des différentes substances humiques.....	46
2.5.1. Evaluation de l'intervalle d'adsorption	46
2.5.2. Courbe d'étalonnage	47
2.5.3. Evaluation des différentes fractions des substances humiques	51
2.5.4. Analyse de la fonction carboxyle	51
2.5.5. Spectres infrarouge	52
Spectre infrarouge de la substance humique naturelle	52
Spectre infrarouge de la substance humique synthétique	55
Spectre infrarouge de l'acide humique	56
2.6. Conclusion	58
3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS	60
3.1. Elimination de la substance humique par le sulfate d'aluminium seul.....	60
3.1.1.Efficacité d'élimination de la substance humique synthétique dans le surnageant	60
Dose 25mg d'alun/l	60
Dose 50mg d'alun/l	62
Dose 100 et 150mg d'alun/l	64

3.1.2. Relation entre l'efficacité d'élimination de la substance humique synthétique et le taux de traitement à différents pH	67
3.1.3. Efficacité de l'élimination de la substance humique synthétique dans le filtrat... ..	69
3.1.4. Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence de polymères synthétiques	70
3.1.4.1. Protocole expérimental	71
3.1.4.2. Effet de l'ajout d'un polymère (surnageant)	73
PhenopolA32.....	73
FO4415	73
3.1.4.3. Effet de l'ajout du polymère sur filtrat	75
3.1.5. Conclusion.....	77
3.2. Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium seul.	78
3.2.1. Mesure de l'efficacité sur le surnageant.....	78
Dose 5mg d'alun/l	78
Dose 10mg d'alun/l	79
Dose 25 et 50mg d'alun/l	80
3.2.2 Relation entre l'efficacité d'élimination de la substance humique synthétique et le taux de traitement à différents pH.....	82
3.2.3 Efficacité de l'élimination de la substance humique synthétique dans le filtrat.....	84
3.2.4. Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence de polymère synthétique	88
3.2.4.1. Elimination de la substance humique naturelle (surnageant).....	88
PhenopolA321	88
FO4415	89
3.2.4.2. Elimination de la substance humique (filtrat)	90
Discussion	90
3.2.5. Conclusion.....	92
CONCLUSION.....	94
APPENDICES.....	97
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS.....	106
REFERENCES.....	107

INTRODUCTION

La qualité de l'eau potable a toujours été une préoccupation continue pour l'homme. Nous utilisons tous quotidiennement cette ressource précieuse et nous aspirons à une eau potable ne présentant aucun danger, qu'elle soit propre et agréable au goût.

Malheureusement, l'eau peut être contaminée par divers composés indésirables dont les substances humiques (terrestres ou aquatiques) qui sont issues de la biodégradation des débris végétaux et animaux. Une fois présentes dans les eaux naturelles, les substances humiques sont définies comme matière organique naturelle (MON) ou carbone organique dissous (COD) ; les principaux composants de cette matière organique sont les acides humiques et fulviques.

Leur présence affecte non seulement l'apparence de l'eau (couleur jaunâtre- brunâtre), mais peut également engendrer des risques pour la santé associés aux sous-produits de désinfection (SPD). Les (SPD) les plus rencontrés dans l'eau potable sont les tréhalométhanes (THM-4) et les acides haloacétiques (AHA-5) qui se forment lorsque les substances humiques réagissent avec le chlore ou avec des désinfectants à base de chlore. Ces composés sont pour la plupart cancérigènes : l'élimination de la matière organique avant la chloration de l'eau potable revêt une importance capitale. Elle permet d'améliorer l'aspect de l'eau, conduit à une désinfection plus efficace et enfin, réduit la formation des sous- produits de désinfection.

La coagulation-floculation suivie de la décantation ou de la filtration est un procédé très important et peu coûteux d'élimination des substances humiques. Elle permet une bonne réduction de la concentration en matière organique dissoute dans les eaux.

Les sels d'aluminium sont les coagulants les plus fréquemment utilisés afin d'éliminer la couleur et la turbidité par le procédé de Coagulation-Floculation. L'optimisation de ce procédé est intimement liée aux conditions d'agitation, au pH du milieu aqueux et à la connaissance de la nature et de la composition de la matière organique présente dans l'eau.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de notre travail : il s'agit d'étudier l'efficacité de l'élimination par coagulation-floculation de deux substances humiques d'origine

différente, l'une synthétique, et l'autre naturelle extraite de tourbe. La phase aqueuse dans laquelle est dissoute la substance humique étant la même.

Le présent mémoire est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les substances humiques, leurs caractéristiques ainsi que principales méthodes d'éliminations des substances humiques.

Un deuxième chapitre porte sur le matériel et les méthodes utilisées pour l'extraction des substances humiques à partir de la tourbe « matière organique naturelle », la préparation de la substance humique synthétique « Aldrich », et leurs caractérisations respectives. A cette fin, nous avons utilisé la spectroscopie UV/ visible, l'analyse des fonctions carboxyliques et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Quant au troisième chapitre, il est consacré aux résultats expérimentaux relatifs à l'efficacité de l'élimination de ces deux substances humiques par Coagulation-Floculation en utilisant le sulfate d'aluminium suivie d'une décantation ou d'une filtration sur membrane afin de comparer les résultats obtenus par chaque technique séparative. Aussi, sont présentés dans ce chapitre les résultats et discussions concernant l'effet de l'ajout de deux polymères (cationique et anionique) et des paramètres suivants : la dose du coagulant, le pH de la phase aqueuse lors de la coagulation- floculation et la concentration de la matière humique dissoute

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SUBSTANCES HUMIQUES

1.1. Historique

Le terme « humus » remonte à l'époque romaine, désignant fréquemment le sol dans son ensemble. C'est WALLERIUS qui, en 1971, définit le premier l'humus du sol comme la matière organique décomposée. Depuis, les termes humus puis plus récemment substances humiques sont utilisés.

1.2. Définitions

Deux essais de définition des substances humiques ont été proposés, l'un qui se rapproche à la formation des substances humiques [1] :

L'humus est un mélange complexe de substances amorphes, de couleur brune ou noire, qui ont pris naissance lors de la décomposition de résidus végétaux et animaux par des microorganismes, en des conditions aérobies ou anaérobies dans les sols, composts, tourbières et au sein des eaux.

L'autre correspond à l'aspect analytique [2] :

Les substances humiques représentent la fraction de la matière organique du sol ou contenue dans l'eau, soluble dans les solutions alcalines faiblement concentrées.

1.3. Matière organique dissoute

La matière organique dissoute « MOD » est assimilée au carbone dissous « COD » [3] affecte la qualité et le pH de l'eau. Ce dernier est défini comme le carbone organique qui passe à travers un filtre de porosité de 0,45 μm [4]. Les acides humiques (AH) et fulviques (AF) et d'autres composés naturels organiques dérivés comme les protéines et les acides gras sont les plus importants constituants des solutions du sol, des eaux de surface et des eaux souterraines [5]. Les acides humiques et fulviques sont les plus abondants des formes et constituent approximativement 50 % du COD total THURMAN[6] in CURTIS et ADAMS [7].

1.3.1. Caractéristiques et structures des acides humiques et fulviques

Les acides humiques et fulviques ont principalement un caractère acide et sont chargés négativement. Les acides humiques sont généralement définis comme les composants des substances humiques qui précipitent quand l'échantillon est acidifié à pH 2, alors que les acides fulviques restent solubles [8].

1.3.1.1. Acides fulviques

Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent sous forme de groupes fonctionnels responsables d'une activité élevée, est abondant [9],[10]. Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire (500-5000 daltons), liés à des polysaccharides [11].

1.3.1.2. Acides humiques

Ce sont des polymères à haut poids moléculaire compris entre 10^3 à 10^6 daltons [12] ; de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques ALLISON, [13] liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides [14]. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène [9],[10].

La structure des acides fulviques et humiques est analogue. Elle présente des noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques et des groupements fonctionnels à caractère acide DUCHAUFOR, [11]. Ils se comportent comme des polyélectrolytes en solution ; par conséquent, le degré de dissociation des groupements fonctionnel dépend du pH GAYLE. M et GAYLE. N[15].

SCHNITZER et KHAN [16] et EBONGA[17] ont proposé des schémas structuraux des substances humiques qui sont illustré par la (figure 1.1)

Selon MOREL [2], il est possible de façon relativement aisée d'assurer la transformation $AH \rightarrow AF$ et vice versa :

- Une incubation de six mois à un an, dans des conditions contrôlées, d'un mélange de sable, de limon et d'acide humique (AH), conduit à la formation d'acide fulvique (AF) : la transformation inverse est tout aussi aisée ;

- Une légère oxydation des acides humiques produit des acides fulviques ;
- L'hydrolyse des acides humiques (AH) libère des acides fulviques (AF)

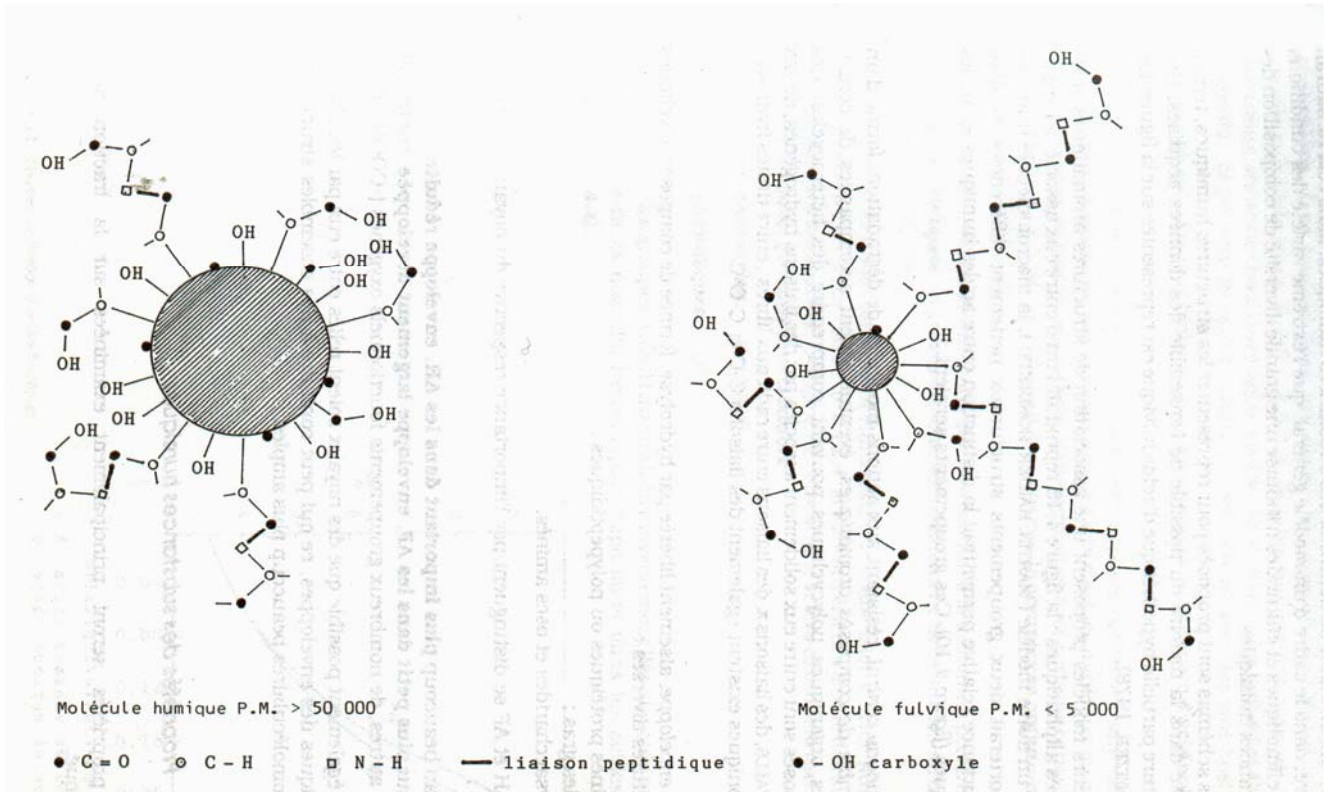
Donc, ce processus de transformation des AH \rightleftharpoons AF est réversible, il suffit que les conditions soient favorables.

1.4. Origines

Les substances humiques solubles (principalement AH et AF) sont des molécules organiques naturellement formées par la décomposition de la matière animale et végétale dans l'environnement [18]. Les mécanismes responsables de cette décomposition induisent la biodégradation et la réaction entre de petites molécules réactives pour former des molécules à haut poids moléculaire [19]. Ces molécules sont alors transportées par les eaux de pluies à travers le sol et éventuellement dans les ruisseaux, les rivières et les réservoirs [18].

Les systèmes aquatiques varient dans la contribution relative du carbone organique dissous (COD) par le captage (allochtone) et du COD produit dans le système (autochtone). Le COD allochtone est typiquement caractérisé comme enrichi en substances humiques et fortement coloré avec une diminution de la couleur (absorptivité) des terres humides, fleuves, rivières et les eaux souterraines THURMAN[6] in CURTIS et ADAMS[7]. Par contre, le COD autochtone est considéré comme incolore ou peu coloré et enrichi en nitrogène [20].

Le rapport absorbance/COD « $A \text{ (cm}^{-1}\text{)}/\text{COD (g/L)}$ » a été utilisé pour identifier l'origine de la composition de la matière organique. ROSTON et CELLOT[21] ont montré que pour un rapport égal à 20, la matière organique est considérée compos essentiellement des composés fulviques (carbone organique réfractaire pédo-génique) et quand il est égal à 10 ou moins, il stipule la présence de composés aliphatiques de la production primaire (carbone organique réfractaire aquagénique).



Structures hypothétiques SCHNITZER et KHAN, [16]

EBONGA[17]

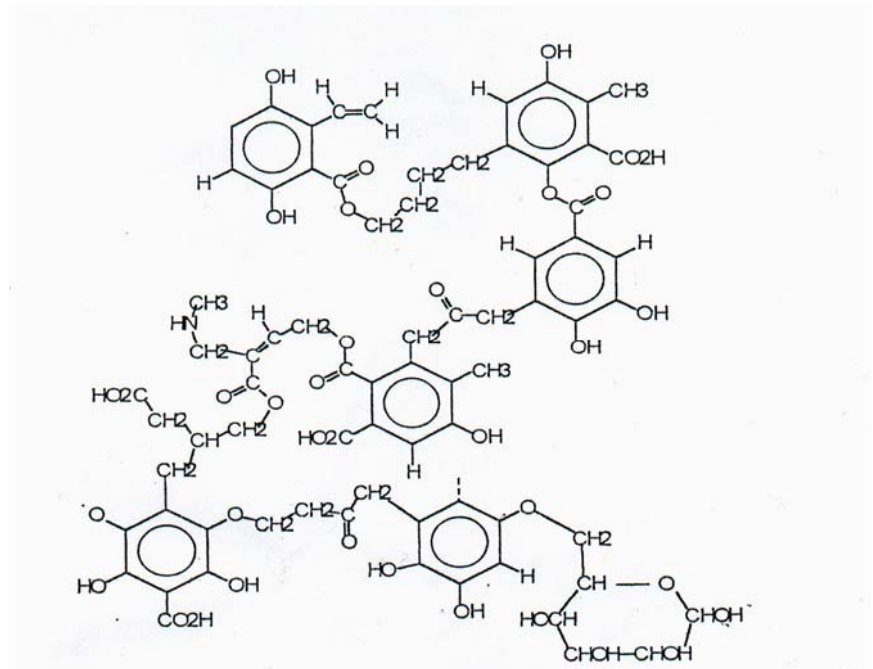


Figure 1.1 : Structures des substances humiques

1.5. Méthodes d'extraction des substances humiques

1. 5.1. Introduction

Depuis une dizaine d'années, parallèlement à l'identification des substances humiques, un effort très important a été porté sur la recherche dans le domaine des substances humiques et par voie de conséquence, sur l'isolement et la reproductibilité des caractéristiques physico-chimiques de ces composés. Très peu de renseignements sont fournis sur l'origine et sur le mode d'extraction des substances humiques commerciales, mais les recherches admettent généralement qu'elles sont extraites de tourbes [22] .

1.5.2. Extraction des substances humiques de la tourbe

Toujours, d'après AYELE et MAZET[22] , dans le cas où la matière organique dans la tourbe peut être considérée comme totalement humifiée, pour les sols, cette matière organique doit être détruite en milieu acide (HCl, HCN) avant d'isoler les substances humiques. Celle-ci ne pouvant représenter que 25 à 54 % du COT. La matière non humifiée peut être éliminée par méthode densimétrique.

Pour la tourbe, après un traitement acide qui permet de décarbonater le matériau, l'extraction est effectuée en milieu basique, la figure (1.2) illustre les principales étapes d'extraction.

SPENGLER [23] ont extrait les substances humiques à partir de deux tourbes commercialisées, sans passer par l'étape d'acidification par le HCl.

1. 5.3. Extraction des substances humiques des eaux naturelles

La méthode d'extraction de la MON des eaux de surface établie par THURMAN et MALCOLM [24] permet de retenir la fraction hydrophobe ou substance humique sur des résines XAD-8 à pH acide, alors que les acides hydrophiles constituent la fraction non retenue dans les mêmes conditions expérimentales. Cette technique repose sur la filtration successive des eaux sur résines XAD-8 et XAD-4 qui permet d'isoler les substances humiques (acide humique et fulvique) et des acides hydrophiles[25]

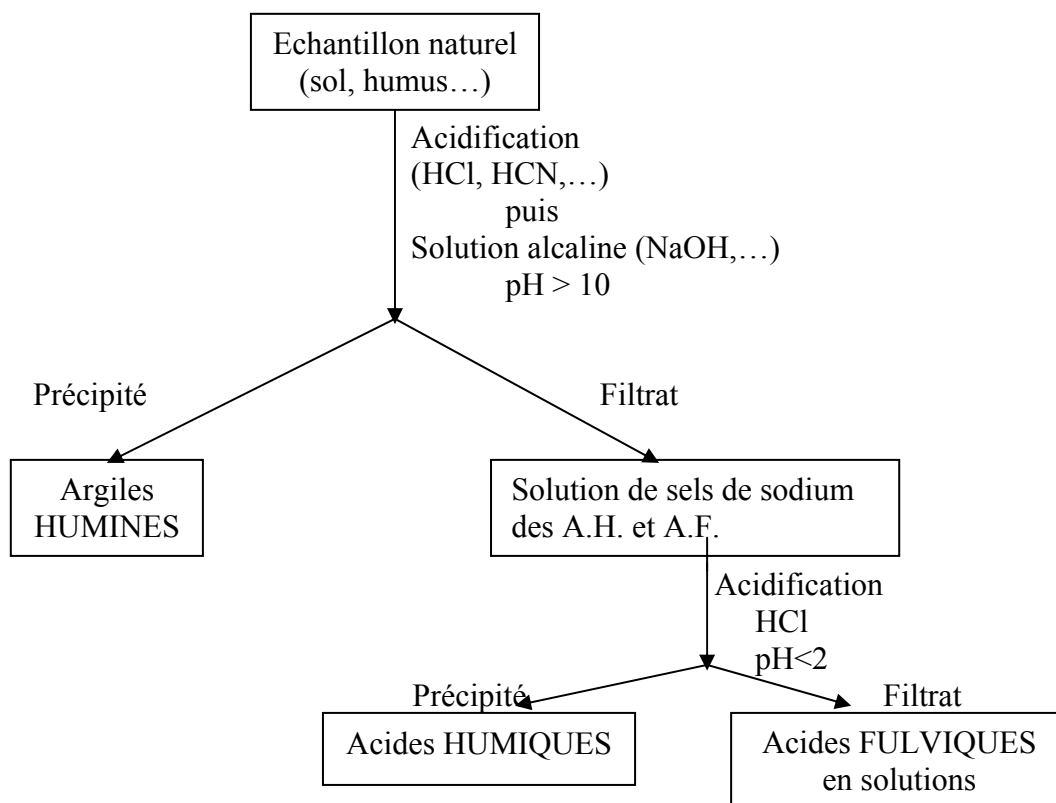


Figure 1.2 : Protocole simplifié du fractionnement des substances humiques des sols
AYELE et MAZET [22]

L'utilisation des résines macro poreuses XAD-8 et XAD-4 en série a permis à AOUABED [26] , d'extraire 62,58 % du COT contenu dans l'eau du barrage de Keddara et, de fractionner cette MON en acide humique (11,4 %), acide fulvique (33,9%) et acide hydrophile (19,1%).

1. 6. Caractérisation des substances humiques

L'utilisation de l'absorbance UV, la titration « acidité totale », ainsi que les méthodes non dégradatives, tels que la spectroscopie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire RMN, permettent de caractériser les structures et les agrégats des substances humiques [27].

1.6.1. Absorbance UV

Les composés contenant les liaisons C=C et C=O absorbent la lumière dans le domaine de l'ultraviolet. Les transitions électroniques dans les systèmes possédant des liaisons doubles et simples alternées (système conjugués) sont responsables d'une forte absorption dans l'ultraviolet[28]. .

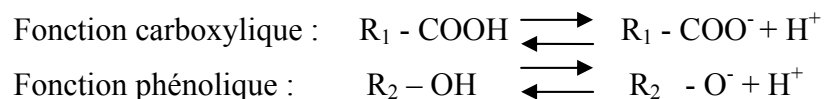
Les substances humiques (SH) absorbent à la fois dans le visible et dans l'UV. Les spectres des substances humiques dans ces deux domaines se présentent souvent sans maxima ni minima. Cette absorption s'explique par la présence de nombreux groupements chromophores (C=C, C=O) qui induisent un spectre étalé et monotone dont l'absorbance diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Toutefois, un léger maxima est indiqué par certains auteurs dans la région de l'UV entre 200 – 300 nm STEVENSON [29].

L'absorbance UV peut être utilisée pour caractériser le degré d'aromaticité de la MON CHOW [30]. Dans la pratique du traitement des eaux, l'utilisation de l'absorbance à 254 nm s'est trouvée utile pour la détection du COD [31]. ZUMSTEIN et BUFFLE [32], ont suggéré que l'absorbance à 285 nm est spécifiquement sensible aux composés fulviques (aromatiques), vu que la mesure des estimations du COD de tous les composés fulviques est une résultante de la production primaire (aliphatique).

Le rapport de l'absorbance à 465 nm et 665 nm (E_4/E_6) a été utilisé pour caractériser le COD. L'augmentation du rapport E_4/E_6 est en relation avec la diminution du poids moléculaire, avec $E_4/E_6 < 5$ considéré à la classe du matériau humique et les valeurs au dessus de 5 sont assignées à la fraction de la classe de l'acide fulvique SCHNITZER [33] in ANDERSON[5].

1. 6.2. Acidité totale

Les groupements fonctionnels les plus importants sont les groupements carboxyliques et phénoliques. Les charges de surface des substances humiques sont dues à la dissociation des ions H^+ de ces groupements fonctionnels. Quand les substances humiques se dissolvent dans l'eau, les groupements carboxyliques et phénoliques libèrent en partie leurs ions H^+ en fonction du pH selon les réactions suivantes REBHUN et LURIE, [34] :



L'acidité des groupements phénoliques étant plus faible, on s'intéresse plutôt à l'acidité des groupements carboxyliques. La figure (1.3) montre une courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de l'acide fulvique extrait d'une eau de surface « Pinail, mare » réalisée par LEGUBE [35]. La concentration en fonctions carboxyles est obtenue pour un pH de titration égal à 8, cet AF contient 5,3 méq /g de groupements fonctionnels carboxyliques.

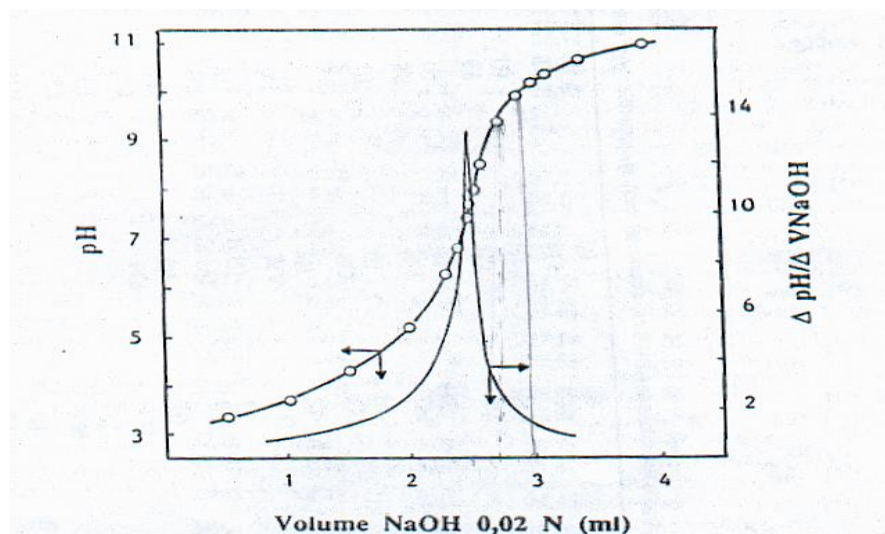


Figure 1.3 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de l'acide fulvique « Pinail » LEGUBE et al [35]

A $\text{pH} < 6$ les groupements carboxyliques ionisés diminuent fortement quand le pH décroît, par conséquent les charges négatives de ces substances humiques diminuent avec la baisse du pH.

Lorsque le pH augmente, la stabilité des substances humiques augmente à cause de la dissociation des groupements fonctionnels carboxyliques ; les charges négatives des substances humiques croissent. Ces groupements varient de l'ordre de 4 et 7 méq / g [36],[37] , leur proportion apparaît être inversement liée au poids moléculaire, ainsi sont-ils quantitativement plus importants dans les acides fulviques [2].

1.6.3. Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N)

Le noyau atomique de certains atomes (^1H , ^{13}C), placé dans un champ magnétique intense, présente un moment magnétique dont la valeur dépend du nombre de spin nucléaire. Ce type de spectre donne une information très utile sur l'environnement chimique de l'atome étudié. Néanmoins, la grande complexité des molécules humiques et le fait que leurs noyaux aromatiques soient totalement substitués par des atomes autres que l'atome d'hydrogène, interfèrent dans les mesures par spectroscopie[38].

1.6.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les renseignements sur la nature et le mode de liaison des divers groupements organiques que fournissent les spectres infrarouges ont beaucoup contribué à l'étude de la structure des substances organiques susceptibles d'être rencontrées dans les sols. Ces substances très variées peuvent être des organiques susceptibles d'être rencontrées dans les sols. Ces substances très variées peuvent être de nature non aromatique comme les hydrates de carbone (cellulose, pectines) ou les protéines. Elles comprennent aussi de nombreux composés aromatiques comme les lignines, riches en phénol[39].

Quatre bandes principales peuvent être attribuées aux structures prédominantes de la MON LEENHEER [40] cité par AOUABED [26] à savoir :

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

L'interprétation détaillée des spectres de la MON proposée par LEENHEER [40] tient compte aussi bien des composés organiques que des sels inorganiques à l'origine d'interférences (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Fréquences des bandes IR des structures constituant les extraits de la matière organique naturelle d'après LEENHEER [40]

Structure	Fréquences des bandes (cm ⁻¹)	Structure	Fréquences des bandes (cm ⁻¹)
Silice	470	COO-Na ⁺ -COOH	1404
Phosphate	503	CH (hydrocarbone)	1440
Argile	536	Amide 2	1540- 1550
Sulfate	610	COO ⁻	1600
Bicarbonate	703	Protéines	1500- 1600
Bicarbonate	834	Bicarbonate	1622
Nitrate	835	C = O (aromatique)	1650
Silice	1034	Amide 1	1650- 1660
C – O (sucre, alcool, ester, éther)	1100	COOH	1720- 1730
Sulfate, Silice	1100- 1200	Bicarbonate	1926
COOH	1200	Bicarbonate	2552
C – O (acide)	1220	COOH	2620
C – O (phénol)	1260	CH ₃ , CH ₂	
Nitrate	1380	CH	2920-2960
C – H	1380	OH (eau, alcool, acide, phénol)	3390
CH ₃ Terminal	1384	Argile	3620- 3700
Azote ammoniacal	1400		

1.7. Effets indésirables des substances humiques dans l'eau

La plupart des eaux naturelles contiennent une certaine quantité de substances humiques qui, une fois présentes en concentrations élevées, donnent à l'eau une coloration jaunâtre à brunâtre. C'est ROOK en [41] qui a identifié cette matière organique comme précurseur des trihalomethanes (THMs) dans les eaux traitées par le chlore.

La réactivité des substances humiques avec le chlore se traduit par une forte demande en oxydant, une diminution de la couleur et la formation de nombreux produits chlorés, exprimés globalement sous le terme de composés organohalogénés totaux (TOX) et des produits non chlorés[42].

Les acides fulviques sont les composés communs des substances humiques aquatiques les plus précurseurs des acides haloacétiques (AHA-5) et des trihalomethanes[43]. Les plus prédominants des THMs-4 qui se forment après chloration, sont le chloroforme (CHCl_3), le bromodichloromethane (CHBrCl_2), le dibromochloromethane (CHBr_2Cl) et le bromoforme (CHBr_3). Les cinq composés (AHA) sont : l'acide monochloroacétique (CH_2ClCOOH), l'acide dichloroacétique (CHCl_2COOH), l'acide trichloroacétique (CCl_3COOH), l'acide monobromoacétique (CH_2BrCOOH) et l'acide dibromoacétique (CHBr_2COOH)[44].

En effet, la présence des AHA et ou THMs dans l'eau potable constitue un risque potentiel sur la santé. Les animaux auxquels ont été injectés ces sous-produits de désinfection subissent des effets nuisibles[45][46]. Des effets négatifs similaires sont observés sur les êtres humains[47] : ce sont des produits cancérogènes.

L'USPEA [48] « US Protection Environmental Agency » a défini deux seuils de niveau maximum de contaminant. Le seuil 1 : 0,060 mg/L pour les (AHA-5) et pour les THMs-4 : 0,100 à 0,080 mg/L. Le seuil 2 : ce niveau a été réduit à 0,030 mg/L pour les AHA et celui des quatre THMs, à 0,040 mg/L.

1.8. Méthodes d'élimination des substances humiques

1.8.1. Elimination des substances humiques par coagulation-floculation

1.8.1.1. Introduction

La coagulation est un procédé physico-chimique très utilisé dans la technologie d'épuration de l'eau. Elle permet l'élimination des particules colloïdales (en suspension) qui confèrent à l'eau des propriétés indésirables[49], par une déstabilisation de ces dernières, facilitant ainsi leur agglomération. Quant à la floculation c'est une opération qui

favorise à l'aide d'un mélange lent, la formation de flocs qui sont éliminés par décantation ou filtration.

Les sels inorganiques comme le sulfate d'aluminium et le sulfate de fer sont largement utilisés lors de l'opération coagulation-floculation.

1. 8.1.2. Le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$)

Le mécanisme de coagulation par les sels d'aluminium est étroitement lié à la spéciation de l'aluminium dans les solutions aqueuses qui est fortement dépendant du pH. La solubilité de l'hydroxyde de l'aluminium amorphe $Al(OH)_3$, la nature des produits hydrolysés de l'aluminium et les charges de ces produits ont une grande influence sur la coagulation[50]

a- Réaction d'hydrolyse

Lorsque les sels d'aluminium sont ajoutés à l'eau, plusieurs réactions d'hydrolyse se produisent [51] et différentes espèces apparaissent en particulier :

Les espèces hydrolysées monomériques : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ et $Al(OH)_4^-$

Les espèces polymériques : $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ et $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$.

Les différentes espèces d'aluminium probables de prédominer après hydrolyse peuvent être évaluées en utilisant les constantes de stabilité données dans le tableau (1.2) (HAHN et STUMM [52]; SILLEN et MARTELL, 1971[53] ; STUMM et MORGAN, [54].

Tableau 1.2. Espèces de l'hydroxyde d'aluminium d'après DENTEL et GOSSET [55]

Espèces	Réactions	Constantes utilisées log K	Références
Al^{3+}	$Al(OH)_3(S) + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	9,15	SILLEN et MARTELL [53]
$Al(OH)^{2+}$	$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-4,97	BAES et MESMER [56]
$Al(OH)_2^+$	$Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+$	-9,3	STUMM et MORGAN [54]
$Al(OH)_3^0$	$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3^0 + 3H^+$	-15,0	STUMM et MORGAN[54]
$Al(OH)_4^-$	$Al^{3+} + 4H_2O \rightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	-21,7	HANN et STUMM[52]
$Al_2(OH)_2^{4+}$	$2Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-7,7	STUMM et MORGAN [54]
$Al_3(OH)_4^{5+}$	$3Al^{3+} + 4H_2O \rightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-13,9	STUMM et MORGAN [54]
$Al_7(OH)_{17}^{4+}$	$7Al^{3+} + 17H_2O \rightarrow Al_7(OH)_{17}^{4+} + 17H^+$	-48,8	SILLEN et MARTELL [53]
$Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$	$13Al^{3+} + 32H_2O \rightarrow Al_{13}(OH)_{32}^{7+} + 32H^+$	-98,7	STUMM et MORGAN[54]
$Al_6(OH)_{15}^{3+}$	$6Al^{3+} + 15H_2O \rightarrow Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47,0	SILLEN et MARTELL [57]
$Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$	$13Al^{3+} + 34H_2O \rightarrow Al_{13}(OH)_{34}^{5+} + 34H^+$	-97,4	SILLEN et MARTELL[57]

La formation des monomères par réactions d'hydrolyse est très rapide (de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-4} s), et les dimères se forment en 1 s environ HANN et STUMM [52]. La vitesse de formation de $Al(OH)_3$ est fonction du pH et de la concentration en espèces solubles [58]. Le précipité peut se former en 1 à 7 s [59].

DENTEL et GOSSETT [60] estiment qu'à l'équilibre, les espèces polymérisées ne sont présentes de manière significative qu'à pH acide. Ils considèrent que l'étape de polymérisation n'existe pas toujours entre les monomères cationiques et le précipité solide amorphe et, expliquent une telle situation, soit par la cinétique rapide de formation de l'hydroxyde en présence de particules solides dans la solution, soit par l'utilisation de doses de coagulant bien supérieures à la limite de solubilité de l'hydroxyde.

b- Répartition des espèces d'hydrolyse à l'équilibre

Le diagramme de solubilité correspondant aux valeurs des constantes d'équilibres rassemblées dans le tableau I.2 illustré dans la figure (1.4), suggère qu'aucune des espèces polymérisées (ou aucune des espèces monomériques chargées positivement) puissent exister en quantités importantes à tous les niveaux du pH lors du déroulement de la

coagulation des eaux résiduaires. La neutralisation de charge ou les mécanismes d'inversion paraissent improbables dans ces conditions DENTEL et GOSSET [58].

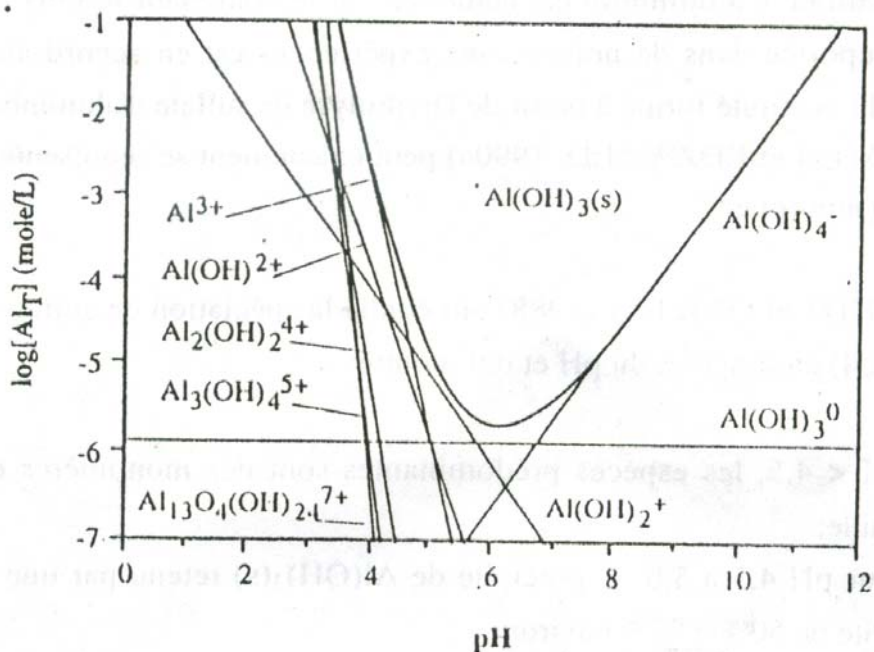


Figure 1.4 : Diagramme de solubilité des espèces hydrolysées de l'Aluminium dans l'eau d'après JIANG, [61].

DRISCOLL et LETTERMAN [62] ont étudié la spéciation de l'aluminium dans une eau brute contenant de faibles concentrations de composés organiques dissous, tels que les acides humiques (AH) et fulviques (AF). Ils ont constaté que la courbe d'évolution de l'aluminium dissous en fonction du pH ressemble à une parabole avec un minimum de solubilité très prononcé se situant approximativement au pH 6,5. La solubilité de l'aluminium augmente à des pH moins élevés en raison de la formation de $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ souvent abrégé en Al^{3+} est parfois appelé aluminium libre. Le $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide est l'espèce prédominante à des pH se situant entre 5,2 et 8,8, alors qu'à des pH supérieurs à 9, l'espèce prédominante est le $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, qui est soluble[63].

1.8.1.3. Influence de la matière organique naturelle sur l'aluminium dans l'eau

L'aluminium présent dans l'alun ainsi que l'aluminium naturellement présent dans l'eau brute prennent diverses formes durant le traitement de l'eau potable.

La matière organique naturelle (MON), à des concentrations modérées à élevées, interfère fortement avec la précipitation de l'aluminium et peut avoir un effet marqué sur la solubilité et la spéciation de l'aluminium.

Après avoir fractionné l'aluminium en huit formes différentes SRINIVASAN et VIRAGHAVAN[3] ont montré que selon la quantité d'aluminium ajoutée lors de la coagulation, le carbone organique dissous (COD) présent dans l'eau brute modifiait la spéciation de l'aluminium. Les résultats ont montré que lorsque le ratio alun/COD était de 5,3, la plus grande partie de l'aluminium total présent dans l'eau filtrée se trouvait sous forme d'aluminium particulaire. Une telle élévation du niveau d'aluminium particulaire n'a pas engendré d'augmentation de la turbidité de l'eau traitée. L'étude de la spéciation de l'aluminium réalisée lors des essais de floculation a montré que l'aluminium lié à la matière organique augmentait deux fois (par rapport aux niveaux dans l'eau brute) dans l'eau traitée lorsque le ratio alun/COD = 1,44. Si une agitation et une décantation adéquates ainsi qu'un pH optimal (pH proche de solubilité théorique minimale de l'aluminium) sont maintenus pendant la coagulation à l'aluminium, les essais de floculation montrent qu'il est possible d'éviter l'augmentation de l'aluminium soluble et de l'aluminium lié à la matière organique. Un ratio alun/COD d'au moins 7,7 devrait être maintenu pour respecter la recommandation opérationnelle de 100 mg/ l pour l'aluminium total proposée par Santé Canada [64]

1.8.1.4. Les polyélectrolytes

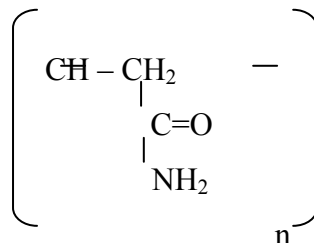
a- Définition

Les polyélectrolytes sont des polymères de haut poids moléculaire ayant une structure linéaire qui leur donne la propriété d'être soluble dans l'eau. Ils présentent périodiquement, sur leur chaîne, des groupements chimiques fonctionnels ionisables. Ces molécules réagissent avec la matière colloïdale dans l'eau par la neutralisation des charges ou par le pontage (enchaînement) des particules individuelles. Le but étant de former un précipité ou floc plus facile à séparer de la phase aqueuse.

Les polyélectrolytes diffèrent du point de vue chimique par leur taille moléculaire et le caractère ionique de leurs groupements actifs ; ils sont classés en trois catégories [56].

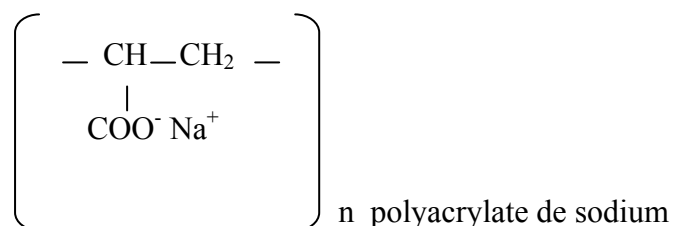
➤ Les polyélectrolytes non ioniques

Les plus connus de ce groupe sont les polyacrylamides de masse moléculaire pouvant atteindre 30 millions. La formule générale du polyacrylamide est :



➤ Les poly électrolytes anioniques

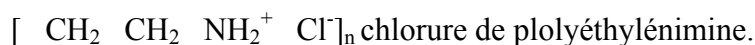
Ce sont des macromolécules de masse moléculaire élevée (environ 5 millions) portant sur leur chaîne des groupements actifs chargés négativement . Il existe une gamme très importante à partir de structures sulfonique, phosphorique ou carboxylique. Les plus courants sont les copolymères de l'acrylate acrylamide avec des groupes amides partiellement ionisés sous l'action d'une base.



➤ Les polyélectrolytes cationiques

Ce sont des macromolécules de masse moléculaire faible (250.000 à 1 million), portant sur leur chaîne des charges positives, le groupement actif étant le radical ammonium.

Les plus connus sont les chlorures de polyéthylénimine et de polyvinyle ammonium.



b- Elimination des substances humiques par les polymères et le sulfate d'aluminium

La présence de la matière organique dans l'eau affecte le processus de la floculation en augmentant appréciablement la demande en floculant, et désormais affecte la qualité de

l'eau[65] . Dans certains cas, le traitement conventionnel par le sulfate d'aluminium est inefficace [66] et dans d'autres cas l'ajout des polymères au sulfate d'aluminium améliore l'élimination de la matière organique naturelle.

EDZWALD [67], a trouvé que l'acide humique est bien éliminé en utilisant l'aluminium avec un polymère à haut poids moléculaire dans la gamme de pH 4,5 – 6,5. Une réduction de 90% et plus de l'acide humique est obtenue à pH 6 en utilisant les dosages suivants : 10 mg/l d'aluminium et 0,5 mg/l de polymère cationique, 10mg/l d'aluminium et 1 mg/l de polymère nonionique.

AIZAWA et al [68], ont constaté lors du traitement d'une eau de 25,3 mg de COT/l, contenant de la kaolinite confèrent à l'eau une turbidité de 100 unités et que la dose optimale d'alun était de 30 mg / l à pH 6,5. L'utilisation du polymère acrylamide (PAA) à la dose optimale égale à 0,2 mg/l avec le sulfate d'aluminium à 5mg/l permet d'obtenir un surnageant plus clair avec un temps de décantation plus court. Ces chercheurs ont confirmé que le PAA à l'avantage de réduire la dose du coagulant, aussi il améliore les propriétés de décantation des floes.

De même BOLTO et al [66], ont pu obtenir des efficacités égales ou meilleures que celles obtenues avec le sulfate d'aluminium seul dans le traitement de trois eaux de rivières différentes. Pour deux eaux de rivières (aux USA) la dose de l'alun est réduite de 67 % avec l'ajout de petites doses du polymère cationique PDADMAC (0,5 mg/l pour WANNEROO, 1mg/l pour HOPE VALLEY), alors que pour l'eau de rivière MORABOOL la dose d'alun est réduite de 43 % avec l'addition de 0,5 mg/l du polymère.

La restabilisation est aussi observée dans le cas de l'ajout du polymère en excès et qui est attribué à la non disponibilité des sites de réactions sur la surface des particules colloïdales de l'acide humique[67].

1. 8.1.5. Paramètres influençant la coagulation des substances humiques

Une coagulation optimale des substances humiques est définie pour des conditions de coagulation de dosage et de pH assurant une élimination maximale du COT, de la turbidité, des particules et un minimum de coagulant résiduel [69].

Une relation stœchiométrique existe entre les coagulants et la concentration du COT dans l'eau à traiter [70]. Cette relation dépend du type des substances humiques, le type du coagulant et les conditions de la solution (pH, la durée et la température)[71].

a- Type des substances humiques

Certaines fractions de la matière organique naturelle, comme la MON hydrophobe à haut poids moléculaire est mieux éliminée que les autres fractions de la matière organique naturelle. Les eaux avec dominance de MON à faible poids moléculaire sont difficiles à traiter par coagulation. Ainsi, certaines études ont montrées qu'il y a une élimination préférentielle des composés absorbant dans le domaine de l'UV, donc de composés aromatiques KRASNER et AMY[72].

b- Relation stœchiométrique

Sur la déstabilisation des substances humiques par les sels d'aluminium ou le fer, ou des polymères organiques, plusieurs chercheurs ont observé des relations stœchiométriques approximatives entre la concentration des substances humiques et la dose de coagulant dans certains zones de pH [73],[74],[75]. Certaines relations stœchiométriques sont représentées sur le tableau 1.3

Tableau 1.3 : Stœchiométrie entre la concentration initiale de substances humiques et la dose de coagulants dans la bibliographie JIANG[61].

Eaux utilisées	Coagulants	pH	Relations	Références
AF extrait de tourbe (Israël)	Polyéthylèneimine (PI)	8	0,328 mg PI/mg AF	NARKIS et REBHUN [73].
AF extrait d'eau de rivière (USA)	$Al_2(SO_4)_3$	5,5 7	0,5 mg Al/mg COD 1,0 mg Al/mg COD	EDZWALD [75].
AF extrait d'eau de barrage (France)	$Fe Cl_3$	5,5	1,0 mg Fe/mg AF	LEFEBRE et LEGUBE [37]
L'eau du lac Heimdalsmyra (Norvège)	$Al_2(SO_4)_3$	5,5	0,35 mg Al/mg COD	EIKEBROKK et FETTIG [76].
Eau (reconstituée) de barrage (Angleterre)	$Al_2(SO_4)_3$	6,0	0,28 mg Al/mg COD	GRAHAM et al [77]

c- Influence du pH

Le pH est la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation. Le tableau 1.4 représente une comparaison des valeurs du pH optimal, proposées par certains chercheurs, pour la coagulation par $Al_2(SO_4)_3$, $Fe Cl_3$ ou PCA. Il s'agit des pH auxquels les rendements maximaux d'élimination du COD ou de la couleur sont obtenus. Certaines valeurs du pH sont obtenues avec une seule dose de coagulant ou des doses peu différentes. Cependant, la plupart des chercheurs ont montré que le pH optimal varie en fonction de la dose de coagulant appliquée. Quand la dose du coagulant augmente, le rendement d'élimination croît et la zone de pH optimale s'élargit surtout lorsque l'échantillon est filtré sur membrane VIK et al [78] ; HUNDT et O'MELIA [79]; DEMPSEY et al [80], VAN BENSCHOTEN et EDZWALD [51].

Tableau 1.4 : Comparaison des pH optimaux proposés par certains auteurs (TAMBO et KAMEI, [81], AMIRTHARDJAH et al [85])

Eaux utilisées	COT initial (mg/l)	Echantillon filtré sur membrane	Coagulant	pH optimal	Référence
Rivière (Japon)	5	Oui	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,0-5,5	TAMBO et al [81]
AF extrait de rivière (USA)	3,5	Oui et non	Al ₂ (SO ₄) ₃ PCA	Variable	HUNDT et O'MELIA [79]
AF extrait de barrage (France)	7,5	Non	Fe Cl ₃	4,5	LEFEBVRE et LEGUBE [37]
Rivière (USA)	14	Oui	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,0-5,5	SEMMENS et FIELD [82]
AF et AH extraits de tourbe	10 et 50	Non	Al ₂ (SO ₄) ₃	4,5-5,5	BABCOCK et SINGER [83]
Lacs (Norvège)	6-15	Oui	Al ₂ (SO ₄) ₃	5,5-6,5	VIK et al [78]
AF et AH extraits de rivière (USA)	5-50	Oui	Al ₂ (SO ₄) ₃ Fe Cl ₃	5-6 3,5-4,5	HALL et PACKAM [84]
AF extrait de rivière (USA)	2-10	Oui	Al ₂ (SO ₄) ₃ PCA	Variable	VAN BENSCHOTEN et al [51]
Rivière (USA)	3,4 et 13	Oui	Fe Cl ₃	4-6	AMIRTHARAJ AH et al [85]

Le pH optimal et la dose du coagulant dépendent de la nature de la matière organique et du type de coagulant [86]. La meilleure élimination des substances humiques est obtenue pour des pH de 4 à 5 avec le fer ferrique, et pour des pH 5 à 6 avec l'aluminium [87] , [88].

d- Influence de la turbidité

Dans une eau contenant la MON et des particules colloïdales, les doses en coagulant sont déterminées par la concentration de la matière organique. Par exemple à pH 7 et une

température de 20°C, une eau contenant 8,4 mg/l de COT nécessite $2,5 \cdot 10^{-4}$ M d'aluminium, alors qu'une eau contenant 100 mg/l de latex avec une turbidité de 538 NTU nécessite seulement $2 \cdot 10^{-5}$ M d'aluminium OMELIA et al [71].

MAZET et al [89], ont montré lors des essais de coagulation floculation par le sulfate d'aluminium à pH 6,8 de deux solutions de substances humiques commercialisées (SHc), l'une contenant 10 mg SHc/l et l'autre 100 mg/l de kaolinite plus 10 mg/l de SHc, que l'absorption des SHc sur les particules de kaolinite augmente leur élimination par rapport à l'essai sans kaolinite. La floculation du mélange nécessite moins de sulfate d'aluminium que l'essai sans kaolinite ce qui met en évidence le rôle joué par la kaolinite.

e- Influence de la dureté de l'eau

Les ions métalliques (Ca^{2+} , Mg^{2+}) peuvent se combiner aux substances humiques et réduisent leur charge négative[71]. JIANG [61], a constaté que la présence du calcium favorise la déstabilisation de l'acide fulvique. Cette influence est d'autant plus importante que la concentration de calcium augmente, la dose d'aluminium nécessaire devient moins importante pour un pH donné.

f- Influence de la température

A pH neutre, la spéciation des charges positives des espèces d'aluminium diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui résulte de l'utilisation de doses élevées en sulfate d'aluminium aux températures élevées [69]. D'un autre côté, MORRIS et KNOCKE [90] ont observé que la coagulation de l'alun à des températures basses conduisait à des turbidités résiduelles légèrement plus élevées et qu'elle pouvait engendrer un niveau d'aluminium résiduel plus élevé.

1.8.1.6. Mécanismes de coagulation et floculation des substances humiques

La coagulation des colloïdes par l'aluminium se produit essentiellement par deux mécanismes [91].

1. L'adsorption des charges positives des espèces hydrolysées solubles sur les charges négatives des colloïdes causant la neutralisation des charges. Lorsque les substances humiques sont éliminées par ce mécanisme, il existe une stœchiométrie entre la concentration des substances humiques et la dose de coagulant, requise par leur déstabilisation de plus un excès de coagulants pourrait conduire à la restabilisation des colloïdes à cause de l'inversion des charges HUNDT et O'MELIA [79].

2. Le sweep coagulation, lorsque le colloïde est piégé dans la précipité de l'hydroxyde d'aluminium.

MANGRAVITE et al (1975) [92] et EDZWALD [74], ont rapporté que la coagulation de l'acide humique semble être gouvernée par deux mécanismes majeurs dépendant des conditions du pH :

Dans la gamme de pH 6-8 lorsque les conditions sont réunies pour la formation rapide du $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide, l'élimination a lieu par l'adsorption de l'acide humique sur le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Lorsque la gamme de pH est de 4-5,5, l'acide humique peut précipiter par le mécanisme de neutralisation de charge par les espèces solubles de l'hydrolyse d'aluminium.

La structure des floes (porosité, densité, force de cohésion) diffèrent selon ces conditions chimiques et physiques. Les floes formés à faible dose et pH sont denses et peu poreux que ceux formés à pH et doses élevées (sweep coagulation)[93].

GLASSER et EDZWALD [94] ont considéré que les mécanismes de déstabilisation et d'agrégation de l'acide humique par le polymère cationique PEI (polyéthylèneimine) ne peuvent pas être expliqués par les modèles classiques de coagulation. Les poly électrolytes cationiques sont habituellement représentés comme accomplissant la déstabilisation colloïdale par la neutralisation de charge et ou le pontage entre les particules.

1.8.2. Elimination des substances humiques par la filtration sur membrane

L'ultrafiltration est rapidement devenue une alternative efficace du traitement conventionnel pour la production de l'eau potable. Principalement, utilisées pour l'élimination de la turbidité et des microorganismes, les techniques membranaires sont

maintenant économiquement attractives pour de larges installations utilisant une eau de surface de bonne qualité.

Aujourd'hui, l'objectif est l'extension de la technologie membranaire à des sources d'eau de mauvaise qualité pour l'élimination de la couleur, du goût, la matière organique dissoute et les produits de désinfection (DBP)[92].

La filtration sur membrane associée au Jar-Test a été souvent utilisée pour assurer l'élimination des substances humiques. En général, c'est le domaine des faibles pH (5 à 5,5) qui est considéré comme optimum [81].

Cependant, EIKEBROKK et FETTIG [76] en étudiant le traitement des eaux de lacs norvégiens ont montré qu'une efficacité de 90% était observée dans la zone de pH 5-6 lors des essais en Jar-Test suivi d'une filtration sur membrane 0,45 µm. De même, RANDTKE [96] cité par CHOW et al [30]. a considéré que pour l'élimination de la matière organique naturelle les pH optimaux communément reportés pour le sulfate d'aluminium sont pH 5 et 6

1. 8.3. Adsorption sur le charbon actif

1. 8.3.1. Introduction

La capacité du charbon actif à éliminer certains composés organiques qui donnent à l'eau odeur, goût et couleur a été reconnue depuis des années.

Habituellement, le charbon actif est utilisé sous forme de grains ou de poudre. Le charbon actif en poudre (CAP) a été largement utilisé dans le traitement des eaux pour éliminer le goût et l'odeur et, dans certaines mesures dans le traitement des eaux résiduaires pour éliminer la matière organique naturelle. Alors que, le charbon actif granulaire (CAG) utilisé en lit ou colonne peut être placé dans plusieurs points du processus de traitement des eaux afin d'éliminer la matière organique dissoute, la matière organique biodégradable, les solides en suspension et la matière colloïdale SPENGLER [23]

1. 8.3.2. Mécanismes d'adsorption

Le taux d'adsorption est la caractéristique la plus importante de tout charbon actif. Il existe essentiellement trois étapes consécutives dans le processus de l'adsorption[97]

1. Film diffusion ; cette étape nécessite le transport de la substance adsorbée à la surface extérieure de l'adsorbant.
2. Diffusion dans les pores ; c'est l'étape de diffusion de l'adsorbé dans les pores de l'adsorbant.
3. Etape d'adsorption de la solution sur les surfaces intérieures de l'adsorbant.

Le charbon actif en poudre possède un taux d'adsorption rapide comparé au charbon actif granulaire. DAVIS et KAPLAN [98] ont trouvé que 90% de la capacité à l'équilibre du CAP est obtenue en 5 minutes en utilisant une agitation turbulente de l'eau à traitée.

1.8.3.3. Paramètres influençant l'adsorption des substances humiques sur le charbon actif

a- Influence du pH

SNOEYINK et Mc CREARY [99] ont trouvé que le pH a un effet marquant sur l'adsorption du matériel humique avec une amélioration de celle ci avec la diminution du pH. D'autre part, BOENING [100] ont trouvé que l'adsorption de la matière organique des eaux de puits est efficace à pH 3,1 qu'à pH 7, comme il existe une petite différence entre pH 7 et pH 10,8. En effet, l'adsorption est moins efficace à pH 10,8. A pH élevé, la MON possède une charge négative pouvant affecter l'adsorption de différentes manières NEWCOMBE [101].

b- Taille moléculaire

Lors de l'adsorption compétitive de macromolécules chimiquement homogènes et / ou de différentes fractions d'une substance humique, l'effet de la taille moléculaire prédomine. En effet, les composés de la matière organique dissoute de faible poids

moléculaire sont préférentiellement éliminés de la solution par le CAG KARANFIL et al [102].

c- Oxygène dissous

Plusieurs chercheurs se sont consacrés à l'étude de l'effet de l'oxygène dissous sur l'adsorption de la matière organique naturelle par le charbon actif [103] [104] [105].

KARANFIL et al [105], ont trouvé que l'augmentation de l'effet de l'oxygène dissous est observé avec la diminution du poids moléculaire. Aussi, ils ont remarqué que les deux acides fulviques utilisés dans leur étude sont plus sensibles à la présence de l'oxygène dissous que les acides humiques. Les acides fulviques sont généralement plus polaire, plus hydrophiles et moins aromatiques. Cependant, ces chercheurs ont conclu que l'aromaticité ne peut pas être le seul facteur contrôlant l'effet de l'O₂, car ce n'est pas tous les composés aromatiques qui sont sensibles à l'oxygène. D'ailleurs, l'importance de la sensibilité à l'oxygène est contrôlée par les groupements fonctionnels (hydroxyle, méthyle ...) présents dans le cycle du benzène.

1. 9. Conclusion

Les substances humiques sont les constituants essentiels des matières organiques naturelles présentes dans les eaux de surface « lacs, rivières... »

Les substances humiques sont extraites à partir de la tourbe dans une solution alcaline, ou des eaux de surface en utilisant les résines XAD-4 et XAD-8. Les acides humiques et fulviques sont les principaux constituants de ces substances. Ils sont chargés négativement et sont classés d'après leur solubilité dans différents solvants (acides, bases, alcools).

L'élimination de ces substances est un objectif essentiel pour assurer la qualité des eaux potables, elle est possible grâce à la coagulation – floculation suivie d'une décantation ou d'une filtration.

Le sulfate d'aluminium est l'un des coagulants les plus utilisés. Une fois dans l'eau, il se trouve sous différentes formes. L'espèce la plus importante parmi les produits finaux des hydrolyses à l'équilibre est l'hydroxyde solide amorphe d'aluminium.

Outre le sulfate d'aluminium, les flocculants sont aussi utilisés dans l'élimination des substances humiques à savoir les polyélectrolytes : cationiques, anioniques ou non ioniques.

L'utilisation du Jar- Test permet de déterminer les conditions optimales par coagulation suivie d'une décantation ou d'une filtration à travers une membrane. Le pH, la dose du coagulant, turbidité et dureté jouent un rôle important dans l'élimination de la substance humique. Aussi, la concentration initiale de celle-ci joue un rôle prépondérant dans la coagulation.

CHAPITRE 2

MATERIEL, METHODES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

2.1. Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude est multiple:

- Caractériser deux substances humiques d'origine différente,
- Comparer l'élimination par coagulation- floculation des substances humiques synthétique et naturelle par le sulfate d'aluminium utilisé seul, ainsi que par l'ajout des polymères cationique et anionique au moyen du Jar- Test,
- Etudier l'efficacité obtenue de la méthode de la filtration sur membrane de 0,45 μ m et la comparer à celle du surnageant,
- Et de déterminer les conditions optimales (pH et dose du coagulant) de coagulation- floculation de ces deux substances humiques.

2.2. Matériel utilisé

2.2.1. Solution humique naturelle

La source de la substance humique naturelle (SHN) étudiée est le terreau universel « la tourbe ». Ce matériau a été utilisé par de nombreux chercheurs SPENGLER et al [23], AYELE et MAZET[22] pour extraire les matières humiques naturelles pédogéniques (terrestres).

En fait, il existe plusieurs types de tourbes de composition variable ; celle utilisée dans la présente étude possède les caractéristiques suivantes :

◆ Composition

Tourbe noire, tourbe blonde, chaux, engrais, oligo-éléments.

◆ Produit d'origine végétale

Matière sèche / produit brut = 35% ;

Matière organique / produit brut = 30% ;

pH (H₂O) = 5,5 – 6,5 ;

Résistivité = 900 Ω /cm ;

Rétention en eau = 400 g / 100g de matière sèche ;

Support de culture N.F.U. 44 – 551 ;

P.E.F. = 55% quelque soit le diamètre des particules.

2.2.1.1. Extraction de la substance humique naturelle à partir de la tourbe

a) Essai d'extraction à l'eau distillée

Des essais préliminaires ont été réalisés pour extraire la substance humique de la tourbe, en utilisant de l'eau distillée, mais en vain.

Nous avons mélangé la tourbe dans l'eau distillée de conductivité de 5μ siemens / cm, la suspension est soumise à agitation pendant 48 heures, après filtration sur une membrane de $0,45 \mu\text{m}$, la solution obtenue est de couleur verte claire, différente de la solution de substance humique naturelle (jaunâtre, brunâtre). C'est la raison pour laquelle cette méthode d'extraction a été abandonnée.

b) Extraction par la solution alcaline ($\text{NaOH } 10^{-2}\text{N}$)

L'extraction est réalisée selon la méthode de (SPENGLER et al, [23]) : 2 g de tourbe sont nettoyés, séchés, tamisés « $0,5 \text{ mm} < \phi \text{ des particules} < 1 \text{ mm}$ » et ensuite dissous dans 1000 ml de solution de NaOH (0,01 N). La solution est alors mise sous agitation pendant 2 heures. En absence de pompe à vide et les temps de filtration exigés (plusieurs heures) en utilisant la membrane de $0,45 \mu\text{m}$, nous avons préféré de filtrer la solution sur un papier filtre simple de marque Schleicher et Schiill et enfin, stockée à l'obscurité à 4°C . La figure (2.1) montre la cellule de filtration utilisée. Le protocole expérimental d'extraction et de détermination de la MON dissoute est présenté dans le paragraphe suivant.

Solution mère de substance humique naturelle

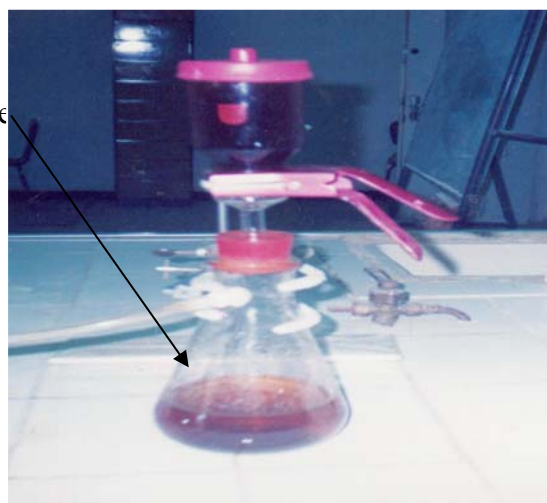
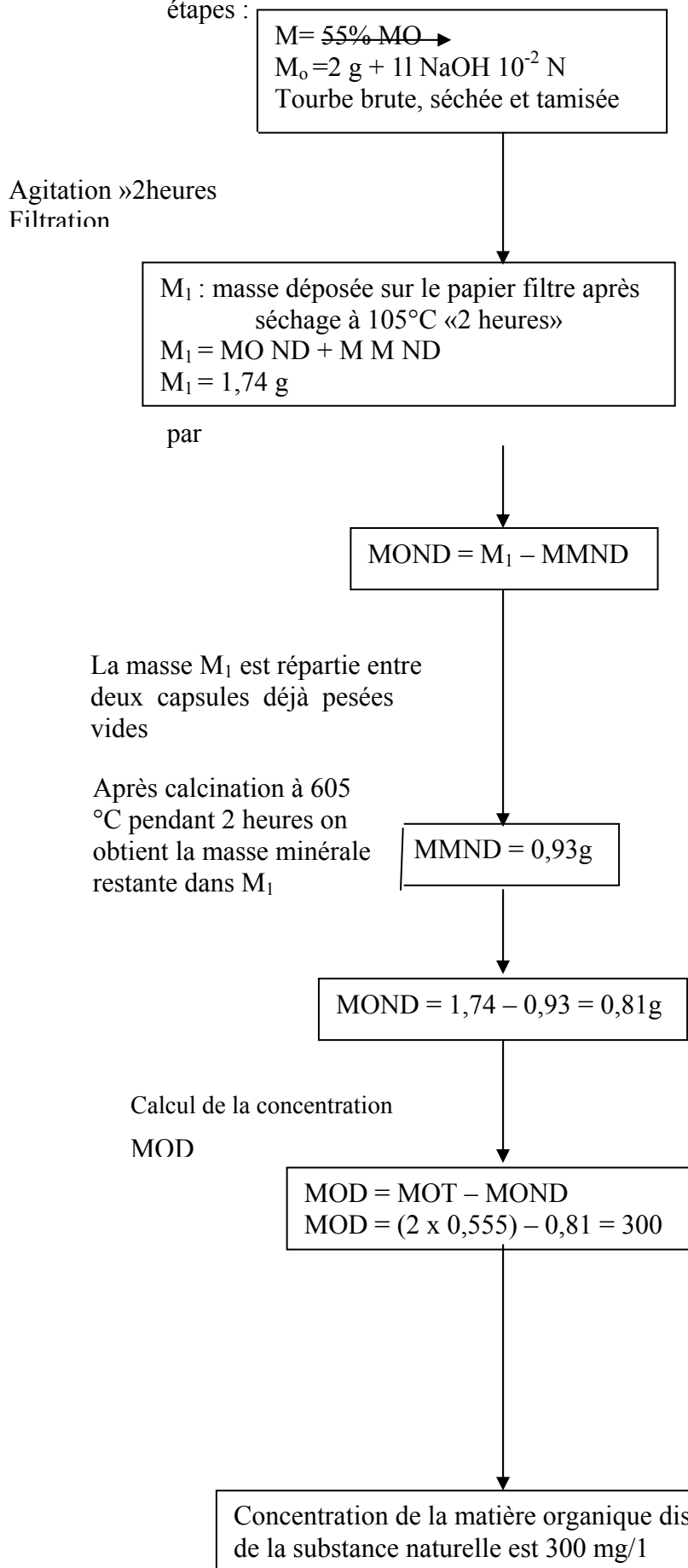


Figure 2.1 : Cellule de filtration utilisée

La méthode de détermination de la concentration de la MOND est réalisée en plusieurs étapes :



1^{ère} étape :

Extraction de la matière non dissoute dans la solution alcaline (NaOH 10⁻²N) celle-ci est définie comme étant la fraction qui traverse la membrane filtrante. Les solides retenus sur le papier

constitués d'argiles et MO persistante (les humines). Leur masse totale est mesurée par la méthode classique (filtration - séchage - pesée)

2^{ème} étape : Détermination de la matière organique non dissoute

Après la MOND contenue sur le dépôt est calcinée à 605°C et par conséquent, éliminée. Seules les matières minérales subsistent et par simple différence entre la masse totale du dépôt et MM restante on obtient la MO transformée en gaz (CO₂, H₂O)

3^{ème} étape : Concentration MOD

La matière organique dissoute représente la différence entre la matière organique initiale dans l'échantillon (2g) et celle déterminée par calcination du dépôt. Comme la mesure a été dans un litre de NaOH 10⁻²N, on obtient la concentration de la MOD/ litre de solution.

A partir de cette solution mère, on prépare les dilutions des différentes concentrations souhaitées

2.2.2. Solution mère de substance humique synthétique

La solution mère de substance humique synthétique (SHS) est préparée directement à partir d'un acide humique (Acros Organics Company USA). Deux grammes de cet acide de couleur brunâtre sont dissous dans 1 litre d'une solution de NaOH à 10^{-2} N et soumise à agitation pendant deux heures. La solution ainsi obtenue est ensuite stockée à l'obscurité à 4°C.

2.2.3. Membrane de filtration

La filtration de la solution mère est réalisée sur un papier filtre de marque Schleicher et Schiill dont les références sont les suivantes : Nr 0860 x 20609, 100 Bogen , 334594. La membrane de 0,45 μm de marque Schleicher et Schiill a été utilisée afin de filtrer les échantillons traités (surnageant).

2.2.4. Réactifs

2.2.4.1. Sulfate d'aluminium

Lors de nos premières expériences, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ commercialisé par Flucka Chemika. La concentration de la solution mère d'aluminium est de 1g/l.

2.2.4.2. Polyélectrolytes

Afin d'augmenter le rendement de l'élimination de la substance humique, nous avons rajouté deux polymères : FO 4415 cationique et le phenopol A321E anionique préparés préalablement dans l'eau distillée à la concentration de 1 g/l. Ceux ci sont utilisés dans les stations de traitement des eaux potables.

2.2.4.3. Autres réactifs

Des solutions de NaOH et HCl (1 N) sont préparées afin d'ajuster le pH durant l'opération de coagulation- floculation des matières humiques .

2.3. Mesures expérimentales

Les quatre mesures effectuées dans notre travail sont : la mesure de la conductivité, le pH, l'absorbance UV et la spectroscopie infrarouge (FTIR)

2.3.1. Conductivité

Le contrôle de la qualité de l'eau distillée est effectuée par la mesure de la conductivité ; celle- ci est toujours inférieure à 7μ siemens, l' appareil utilisé est du type : CORV 62 (TCUSSEL électronique).

2.3.2. pH

L'ajustement du pH de l'eau à traiter est obtenu au moyen d'un pH- thermomètre utilisé est de modèle 3001 LC.

2.3.3. Absorbance UV

L'absorbance UV des différentes substances humiques est mesurée à 254 nm à l'aide d'un appareil marque SHIMATZU type 1201, dans des cuves en quartz de trajet optique égal à 1 cm.

2.3.4. Spectroscopie infrarouge

Les spectres de vibration de l'infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre infrarouge à transformateur de Fourier FTIR de la société MATTSON type GENISIS II , équipé d'un logiciel winfirst, dans la gamme spectrale $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Les échantillons sont analysés sous forme de pastilles de KBr renfermant environ 1% de produit.

2. 4. Méthodes expérimentales

La coagulation-floculation est un procédé classique, très utilisé de la technologie d'épuration de l'eau. Elle implique l'élimination des particules colloïdale (en suspension) qui confèrent à l'eau des propriétés indésirables (MASSCHELEIN, 1996). A cet effet, nous avons utilisé un Jar-Test type PWT World Wide -Supplied by Armfield (figure 2.2) , comportant 4 agitateurs. Les pales sont de forme rectangulaire (1,50 x 5 cm), le volume des bechers utilisés est de 1 litre .

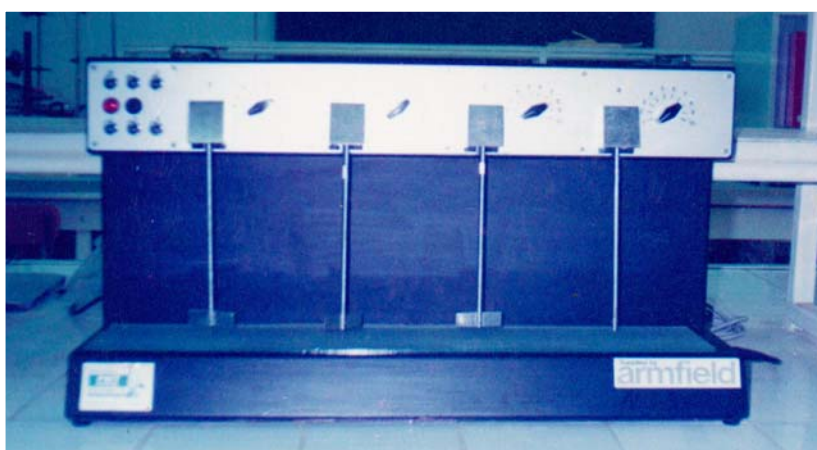


Figure 2.2 : Appareil de Jar-test utilisé.

➤ Mode opératoire

Chaque b cher est rempli de la solution de substance humique de concentration connue, constituée d’eau de robinet filtrée et une quantité de solution mère de substance humique préchauffée   25  C, le pH est ensuite ajusté par quelques gouttes d’HCl ou de NaOH (1 N). L’ajout de la quantité nécessaire du coagulant, est suivi d’une agitation rapide de 3 min à un $G = 180 \text{ s}^{-1}$, ensuite une agitation lente pendant 20 min à un gradient de vitesse de 48 s^{-1} . Après cette période, 100 ml de cet échantillon sont filtrés à travers une membrane de $0,45 \mu\text{m}$. Le pH de surnageant est mesuré après 1 heures de décantation et, 50 ml sont prélevés afin d’effectuer les mesures de l’absorbance.

2.5. Résultats expérimentaux de la caractérisation des différentes substances humiques

2.5.1. Evaluation de l’intervalle d’absorption

Afin de connaître la zone d’absorption maximale, nous avons tracé les courbes de variation de l’absorbance en fonction de la longueur d’onde λ et cela pour de différentes valeurs de pH et de concentrations. Les résultats sont illustrés dans le tableau 2.1 et représentés par les figures 2.3 et 2.4. Ces essais ont été réalisés successivement pour la substance humique synthétique et la substance humique extraite de tourbe.

Tableau 2.1 : Résultats de la variation de l’absorbance en fonction du pH

Longueur d’onde (nm)		230	300	400	500	600	700	800	900
		Absorbance (cm^{-1})							
S H S	[C] = 20 mg/l pH ₄	0,427	0,280	0,100	0,045	0,021	0,012	0,008	0,004
	[C] = 20 mg/l pH ₉	0,451	0,297	0,110	0,049	0,025	0,012	0,007	0,004
	[C] = 5 mg/l pH ₄	0,111	0,081	0,035	0,021	0,012	0,009	0,008	0,006

	[C] = 5 mg/l pH ₉	0,099	0,079	0,030	0,016	0,008	0,005	0,004	0,003
S H N	[C] = 20 mg/l pH ₄	0,074	0,055	0,016	0,005	0,004	0,002	0,001	0,000
	[C] = 20 mg/l pH ₉	0,070	0,052	0,016	0,005	0,003	0,002	0,001	0,000
	[C] = 5 mg/l pH ₄	0,017	0,011	0,009	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000
	[C] = 5 mg/l pH ₉	0,018	0,011	0,009	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000

Ces figures montrent clairement que l'absorbance UV des matières humiques est d'autant plus élevée que la longueur d'onde est courte ($\lambda = 230$ nm), STEVENSON [29], a mentionné qu'un léger maxima est indiqué par certains auteurs dans la région de l'ultraviolet entre 200 et 300 nm. On remarque que quelle que soit l'origine de la SH (synthétique ou naturelle), l'absorbance maximale est proche de la valeur $\lambda = 254$ nm qui est recommandée par la littérature.

Par ailleurs, on note que l'effet du pH semble négligeable sur l'absorbance des substances humiques. Ce résultat est en bon accord avec l'absorbance UV qui est due essentiellement aux systèmes conjugués (-C=C-C=C-) qui caractérisent les macromolécules des substances humiques constituées de noyaux aromatiques.

En revanche, l'effet de la concentration de la substance humique est très significatif. L'absorbance UV varie dans le même rapport que la concentration de la substance humique dans la zone de longueur d'onde (< 300 nm).

- Exemple : $C_1 = 20 \text{ mg/l} \longrightarrow (UV)_1 = 0,45 \text{ cm}^{-1}$
 $C_2 = 5 \text{ mg/l} \longrightarrow (UV)_2 = 0,11 \text{ cm}^{-1}$
 $C_1/C_2 = 4 \qquad \qquad \qquad (UV)_1/(UV)_2 = 4,09$

Aussi, on constate que pour les mêmes conditions (concentrations, pH et λ), la SHS absorbe nettement plus que la SHN.

2.5.2. Courbe d'étalonnage

Dans la pratique il est plus commode d'utiliser l'absorbance UV plutôt que la concentration en substance humique ; c'est la raison pour laquelle, nous avons tracé la courbe d'étalonnage concentration de la substance humique en fonction de l'absorbance à la longueur d'onde 254 nm à partir d'échantillons de solutions mères diluées dans du NaOH à 10^{-2} N, c'est à dire le même pH que la solution mère, afin que le pH de ces dernières soit voisin à 12 pH de la matière organique. Les résultats obtenus sont compilés dans le tableau ci dessous et représentés par les figures 2.3 et 2.4 respectivement pour la SHS et La SHN.

Tableau 2.2 : Résultats obtenus pour les deux substances humiques.

	Substance Humique Synthétique							
[C] mg/l	0	2,5	5	10	12,5	25	50	100
Absorbance (cm^{-1})	0	0,068	0,013	0,229	0,294	0,569	1,149	2,323
	Substance Humique Naturelle							
[C] mg/l	0	1,5	3	6	15	30	60	120
Absorbance (cm^{-1})	0	0,01	0,026	0,059	0,145	0,299	0,60	1,208

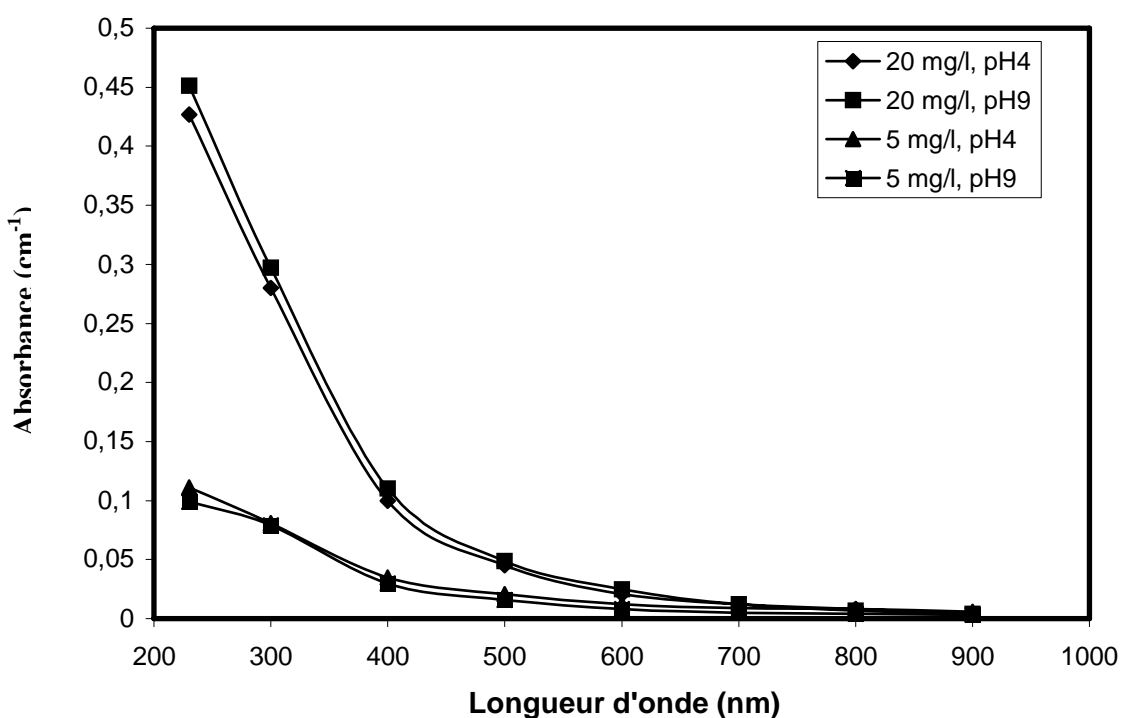


Figure 2. 3: Absorbance de la substance humique synthétique en fonction de la longueur d'onde

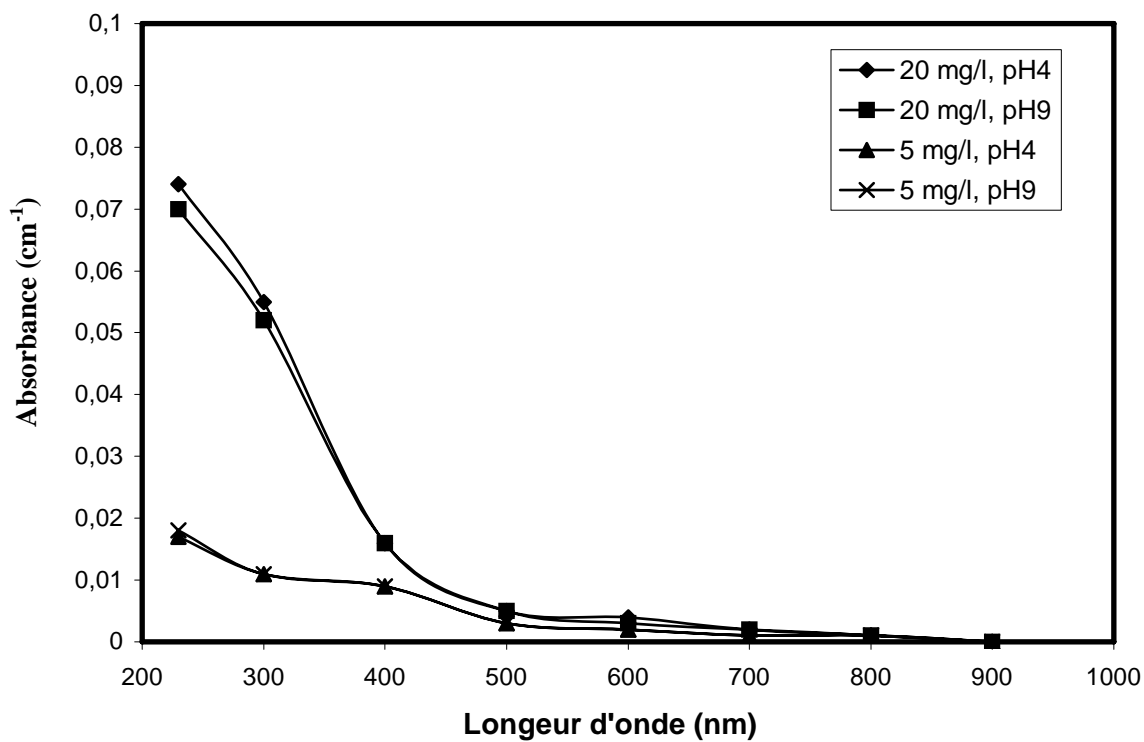


Figure 2.4: Absorbance de la substance humique naturelle en fonction de la longueur d'onde

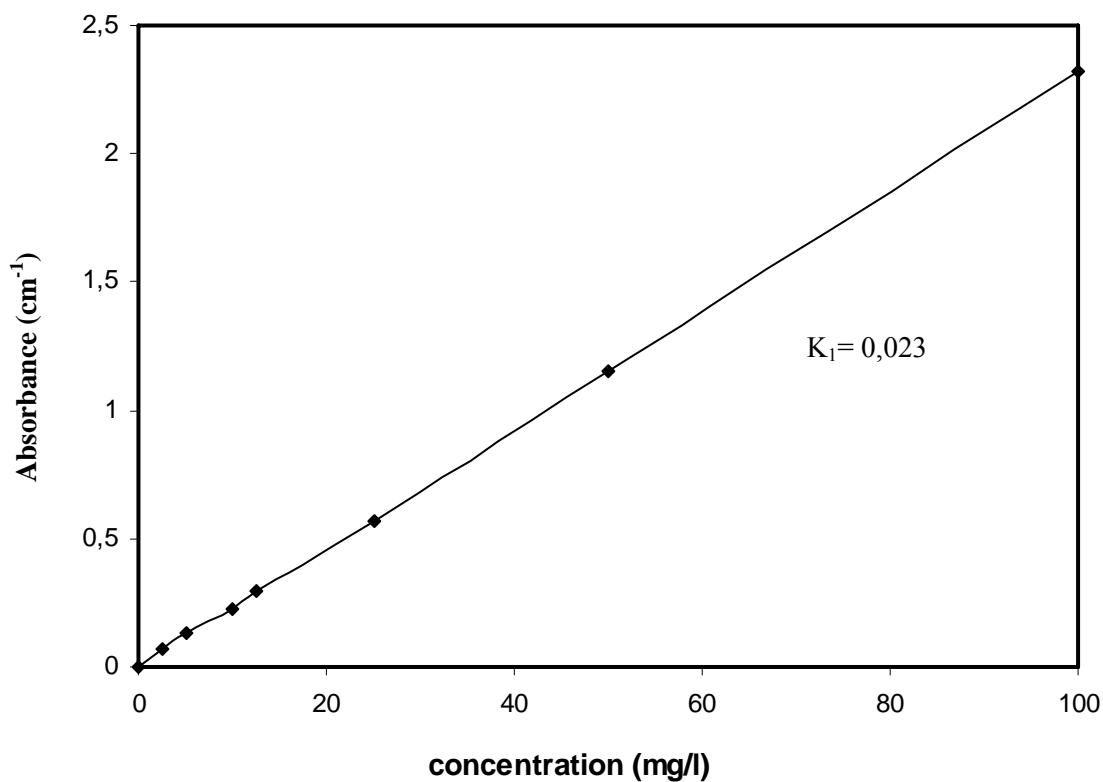


Figure 2.5: Courbe d'etalonnage de la substance humique synthétique

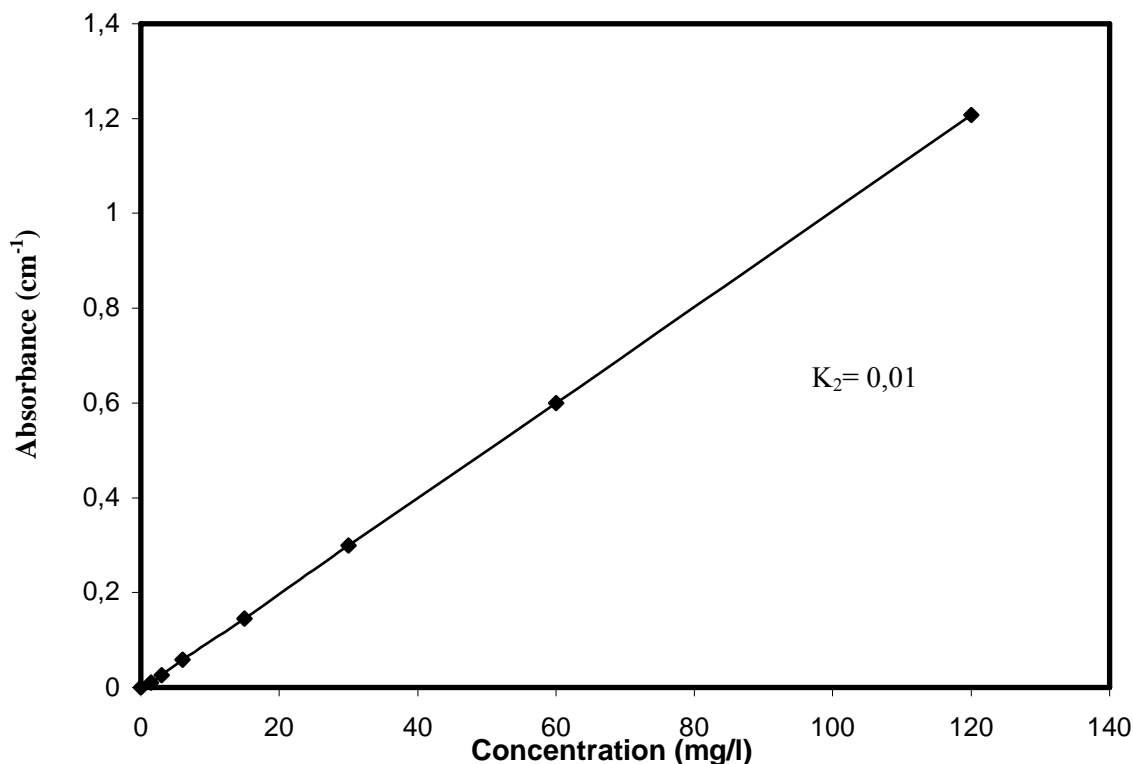


Figure 2.4: courbe d'etalonnage de la substance humique naturelle

Les figures 2.5 et 2.6 sont des droites qui passent par l'origine :

$$\text{Abs (254 nm)} = K.C$$

- C : Concentration de la substance humique (mg SH/l) ;
- K : pente de la courbe
 - *K₁ : pente de la substance humique synthétique,
K₁ = 0,023
 - *K₂ : pente de la substance humique naturelle,
K₂ = 0,01

La linéarité entre l'absorbance et la concentration de la substance humique est établie. Néanmoins, il existe un écart entre la pente de la droite (SHS) et la droite (SHN). Il est à noter que pour une même concentration la substance humique synthétique absorbe dans l'UV, deux fois plus que la substance humique naturelle.

Le rapport Abs / COD est très utilisé dans la littérature pour étudier la composition des substances humiques (ROSTON et CELLOT[21] ; TAMBO et KAMEI [106]). C'est la raison pour laquelle, nous avons calculé ce rapport en supposant que le pourcentage du COD dans la substance humique est de 50% THURMAN [81].

- Pour la substance humique synthétique (SHS) sachant que :

$$\text{Abs} = K_1 [\text{SHS}] \dots * \text{ et } \text{COD} = 0,50 [\text{SHS}] \Rightarrow [\text{SHS}] = \text{COD} / 0,50$$

$$* \text{ devient } \text{Abs} = \frac{0,023}{0,50} \text{COD} = 0,041 \text{COD}$$

$$\boxed{\text{Abs} / \text{COD} = 0,04}$$

De la même manière pour la substance humique naturelle avec $K_2 = 0,01$

$$\text{Abs} / \text{COD} = 0,02$$

$$\boxed{\text{Abs} / \text{COD} = 0,02}$$

D'après les travaux de TAMBO et KAMEI [106] , les substances humiques à haut poids moléculaire comme les acides humiques sont caractérisés par un rapport UV @ 254 / COD de 0,03- 0,05, et que les composés à faible poids moléculaire comme les acides fulviques, ont un rapport UV @ 254 / COD égal à 0,02, donc les valeurs des rapports trouvés confirment la richesse de la SHS en AH et la SHN en AF et AH_Y.

2.5.3. Evaluation des différentes fractions des substances humiques

L'acide humique est généralement défini comme le composé de la substance humique qui précipite quand l'échantillon est acidifié à pH 2, alors que l'acide fulvique reste soluble POMES et al [8]. Après acidification à pH < 2 de 250 ml de la solution mère, celle ci est laissée pendant 24 heures et ensuite filtrer à travers une membrane de 0,45µm. Après séchage à l'étuve à 105°C pendant deux heures, le dépôt formé est pesé. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2.3 : Pourcentage des différentes fractions des substances humiques

Volume (ml)	Substance humique naturelle			Substance humique synthétique		
	MOD (mg)	AH (mg)	AF(mg)	MOD (mg)	AH (mg)	AF(mg)
250	75	13,5	62,5	250	130	120
1000	300	54	250	1000	520	480
%	100	18	82	100	52	48

Ces résultats nous permettent d'expliquer l'écart des valeurs des pentes citées précédemment, qui est du à la composition différente des deux substances humiques : le pourcentage des molécules de haut poids moléculaire « AH » est plus important dans la SHS, donc l'absorbance UV rapportée à l'unité de masse varie selon la composition de la substance humique.

2.5.4. Analyse de la fonction carboxyle

La fraction carboxylique dans une substance humique est un paramètre caractéristique utile à connaître. C'est pourquoi nous avons essayé d'évaluer cette fraction dans les deux SH (synthétique et naturelle) en se basant sur les travaux de THURMAN [81].

5 ml de la solution mère de substance humique synthétique à 2 g/l sont prélevés et dilués dans 20 ml de NaOH à 10^{-2} N. La solution obtenue est alors acidifiée à pH3 et enfin titrée avec une solution de NaOH à $2 \cdot 10^{-2}$ N, les résultats obtenus sont regroupés en APPENDICE 1. Les figures 2.7 et 2.8 montrent respectivement les courbes de titration de la substance humique synthétique et naturelle.

D'après LEGUBE [35], la concentration en fonctions carboxyliques est obtenue pour un pH de titration égale à 8. Le nombre de groupements fonctionnels carboxyliques se calcule comme suit :

Le volume de titration pour la substance humique synthétique est : $V_B = 2,10$ ml

La normalité de NaOH est $N_B = 2 \cdot 10^{-2}$

$$\text{Donc le nombre d'Eq} = 2 \cdot 10^{-2} \times 2,1 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \text{ méq}$$

La masse de la substance humique $m = 10 \text{ mg} = 10^{-2} \text{ g}$

$$\text{Nombre méq/g} = \text{Nbre éq/g} = \frac{4,2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3}{10 \times 0,001} = 4,2 \text{ méq/g}$$

Un volume de 33,3 ml/l est prélevé de la solution mère de substance humique naturelle à 300 mg/l; le reste du mode opératoire reste inchangé par rapport à la substance humique synthétique. Le volume de NaOH nécessaire pour obtenir le pH 8 est égal à 2,7 ml.

	Nombre de groupements carboxyliques d'AF
Substance humique synthétique	4,2 méq/g
Substance humique naturelle	5,4 méq/g

Les groupements fonctionnels carboxyliques des acides fulviques sont généralement plus nombreux que ceux des acides humiques, et varient de l'ordre de 4 et 7 méq/g THURMAN et MALCOLM [36] ; LEFEVBRE et LEGUBE [37]. C'est ce qui explique l'existence de plus de groupements fonctionnels carboxyliques dans la substance humique naturelle qui est plus riche en acides fulviques.

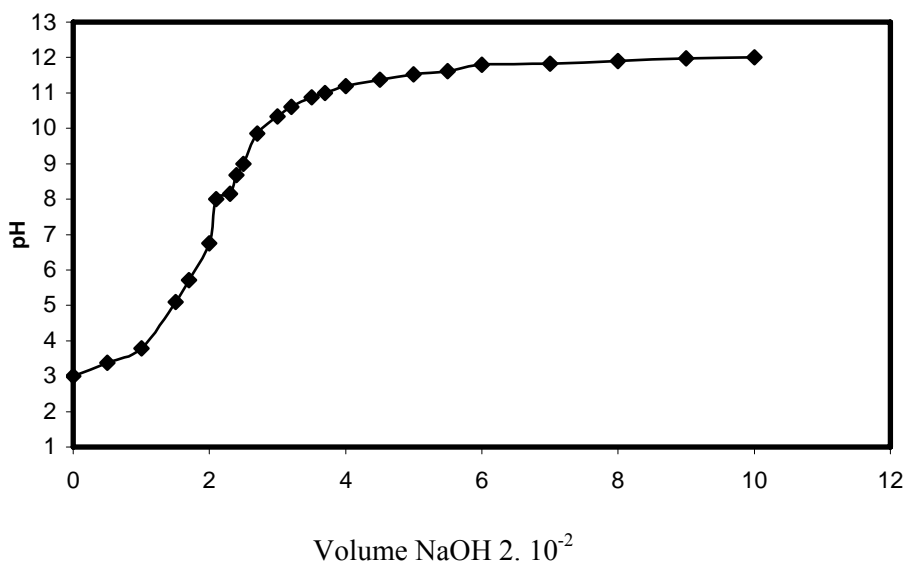


Figure 2.7 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de la substance humique synthétique

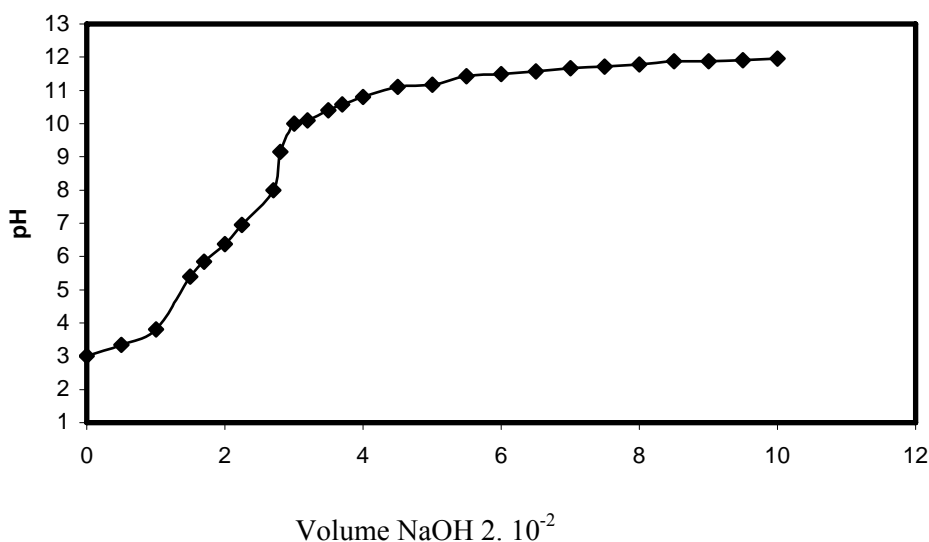


Figure 2.8 : Courbe de titration par la soude des fonctions carboxyles de la substance humique naturelle

2.5.5. Spectres infrarouges

Pour compléter la caractérisation des deux substances humiques, nous avons déterminé leurs spectres respectifs.

➤ Spectre infrarouge de la substance humique naturelle

Le spectre infrarouge de la SHN est représenté par la figure 2.9. En se référant aux récents travaux de LEENHEER [40], ces bandes spectrales peuvent être associées à différents groupements fonctionnels qui caractérisent la MON, que nous avons regroupé dans le tableau 2.4.

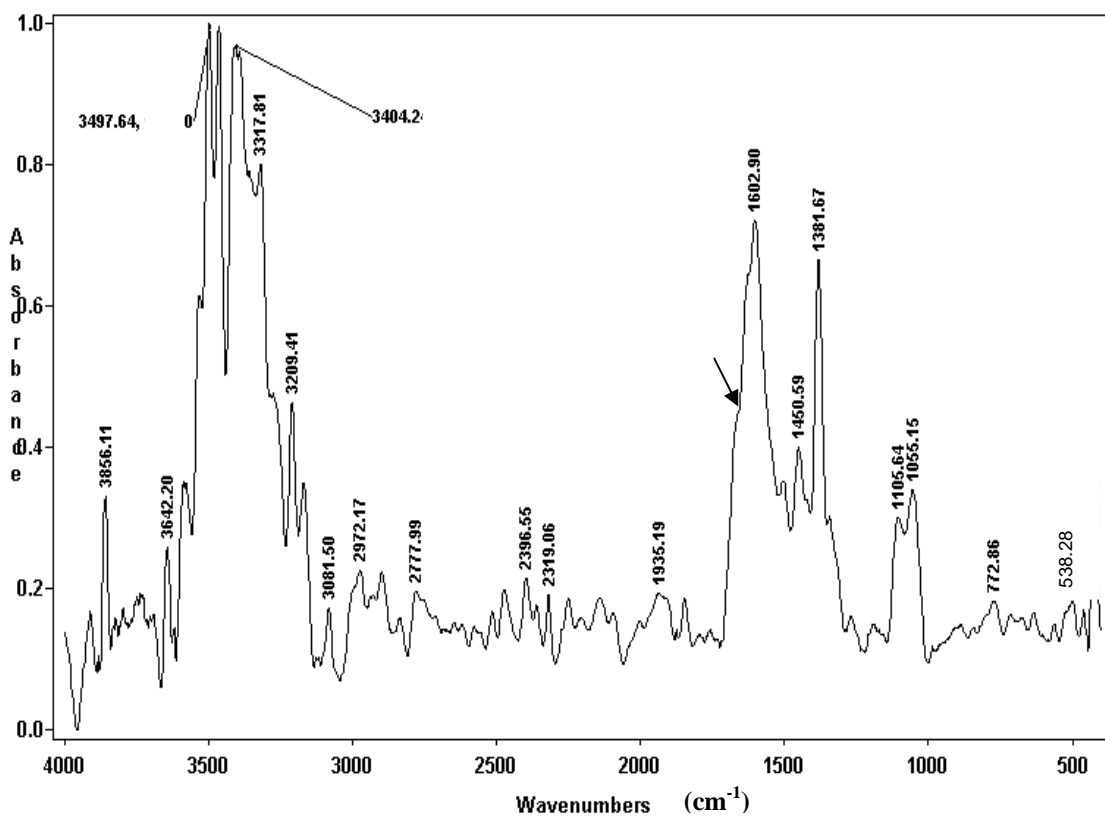
Tableau 2.4 : Bandes caractéristiques de la substance humique naturelle

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Références
3404,24	-OH (alcool, phénol)	LEENHEER [40]
2972,17	-CH ₃ -CH ₂ -CH des groupements aliphatiques	LEENHEER [40]
1602,90	COO⁻	LEENHEER [40]
1381,67	CH ₃ terminal	LEENHEER [40]
1105,64	C-O (sucre, alcool, esther, ether)	LEENHEER [40]
1055,15	C-O (alcool, esther) des carbohydrates	Mac CARTHY et RICE [107] ,SINGER et HUANG [108]

Le pic à 1700 cm⁻¹ chevauche avec le pic 1602,9 cm⁻¹, comme le montre la flèche sur le spectre. Ce qui se traduit par la non visibilité du pic 1650 cm⁻¹ « aromatique ».

D'après STEVENSON [29], vers 1600 cm⁻¹, c'est la bande caractéristique **de la molécule d'humus**, attribuée aux doubles liaisons C=C, C=O et C=N. La liaison C=C peut correspondre à des cycles benzéniques. Cependant, les pics qui caractérisent les groupements phénoliques et carboxyliques sont 1602,9 cm⁻¹ bande COO⁻ et 1700 cm⁻¹ attribué au COOH ; leur absorbances sont les suivantes : A₁₆₀₂= 0,73, A₁₇₀₀=0,45 dont leur rapport R₁= A₁₇₀₀/A₁₆₀₂=0,62.

De plus, cette MON riche en acide fulvique extraite de tourbe se caractérise par la présence de l'argile qui correspond au pic 536,28 confirmé par le pic 3642,2.



**Figure 2.9 : Spectre infrarouge de la substance humique naturelle « tourbe »
(pastille de Kbr)**

➤ Spectre infrarouge de la substance humique synthétique

Pour la substance humique synthétique le spectre infrarouge illustré par la figure 2.10, englobe les nombres d'ondes attribués aux bandes qui sont compilées dans le tableau 2. 5

Tableau 2.5 : Bandes caractéristiques de la substance humique synthétique

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Références
3419,89 3392,05	-OH (alcool, phenol)	LEENHEER [40]
2842,58	-CH ₃ -CH ₂ -CH des groupements aliphatiques	LEENHEER [40]
1647,02	C=O aromatique	LEENHEER [40]
1605,0	COO⁻	LEENHEER [40]
1454,50	-CH (hydrocarbure)	LEENHEER [40]
1383,45	CH ₃ terminal	LEENHEER [40]
1245,09	C-O et OH de l'acide carboxylique	Mac CARTHY et RICE [107]
1049,23	C-O (alcool, ester) des carbohydrates	,SINGER et HUANG [108]

Cette substance humique se caractérise par le pic 1647,02 indiquant la présence de groupes C=O. Ce pic représente les structures moléculaires qui génèrent la couleur LEEHNEER [40]. La bande 1700 cm⁻¹ est représentée par le pic 1694,36 cm⁻¹ avec une faible absorbance égale à 0,17, alors que la bande 1605 cm⁻¹ son absorbance est de 0,49. Le rapport $R_2 = A_{1694,36} / A_{1605} = 0,34$

➤ Spectre infrarouge de l'acide humique

Après acidification de la solution mère de substance humique synthétique à pH<2, le dépôt obtenu (AH) à été séché afin de connaître sa masse (2.5.3.), et par la suite nous avons essayé d'étudier les groupements qui le caractérise par la spectroscopie infrarouge.

Concernant cet acide humique qui représente 52% de la substance humique synthétique, le spectre infrarouge (figure 2.11), montre la présence des bandes spectrales qui sont rassemblés dans le tableau 2.6.

Tableau 2. 6 : Bandes caractéristiques de l'acide humique

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bandes	Références
3426,61 3384,8	-OH (alcool, phenol)	LEENHEER [40]
2921,13	-CH₃-CH₂-CH	LEENHEER [40]
2613,89	-COOH	LEENHEER [40]
1711,05	-COOH	LEENHEER [40]
1612,96	COO⁻	LEENHEER [40]
1267,65	C-O phenol	LEENHEER [40]
1222,51	C-O acide	LEENHEER [40]
1028,45	C-O (alcool, ester) des carbohydrates	Mac CARTHY et RICE [107] ,SINGER et HUANG [108]

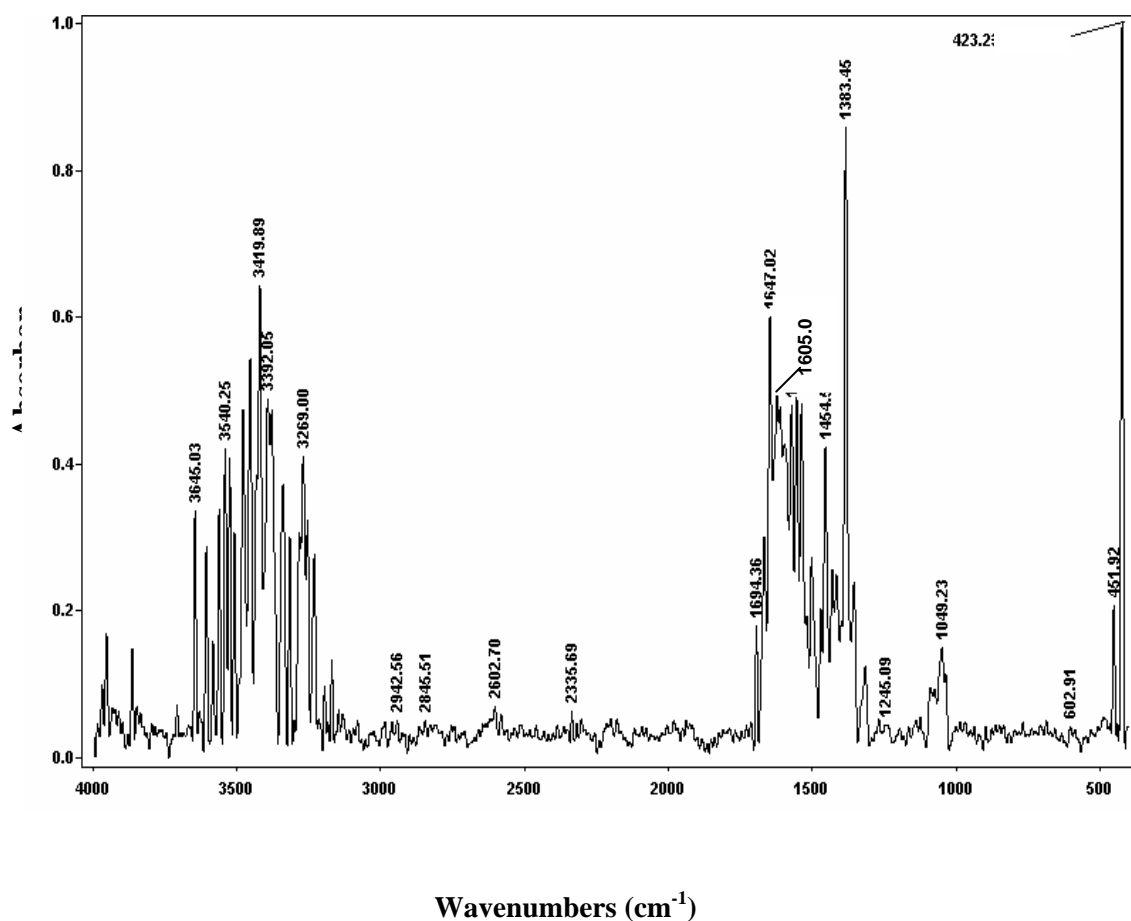


Figure 2.10 : Spectre infrarouge de la substance humique synthétique (pastille de Kbr)

Le caractère le plus aromatique de cet acide humique est confirmé par les C-O phénol (pic = 1267,65)

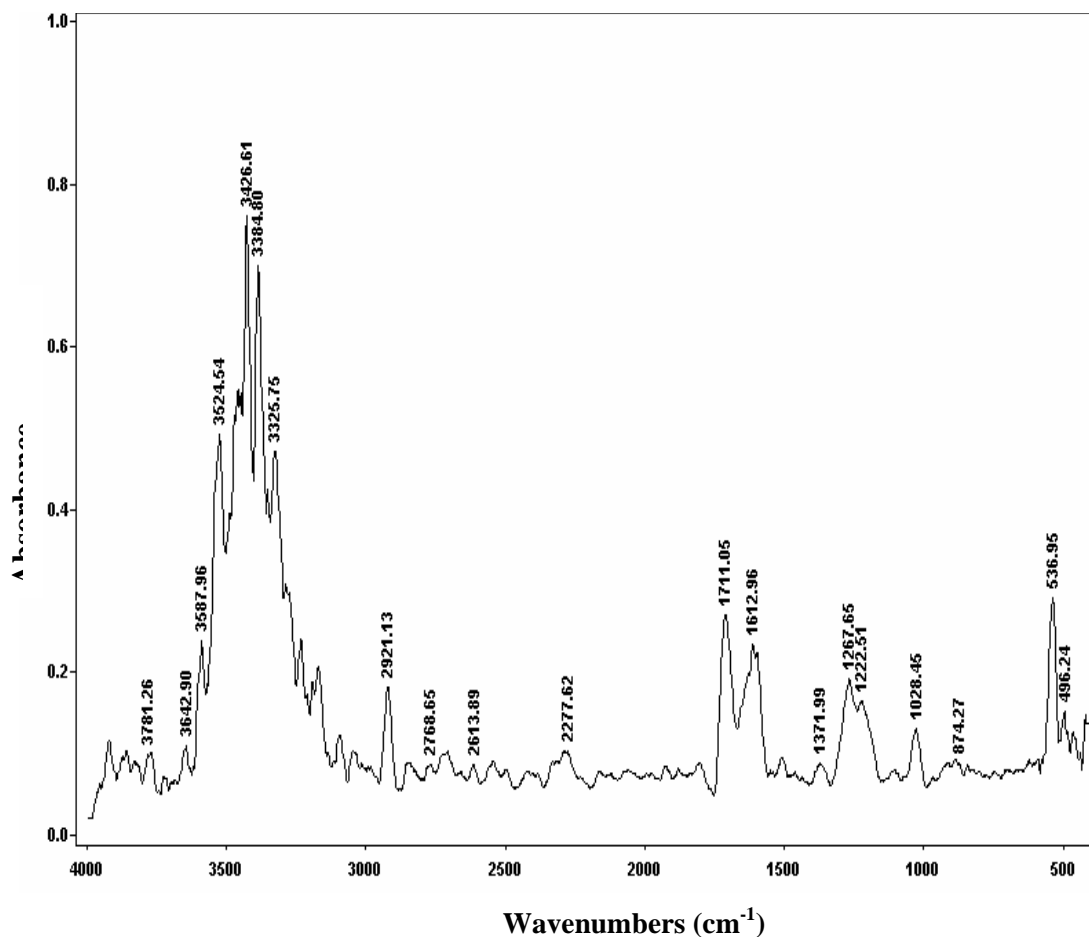


Figure 2.11 : Spectre infrarouge de l'acide humique (pastille de KBr)

2.6 Conclusion

A l'issue de cette étude préliminaire de la caractérisation des deux substances humiques étudiées, nous pouvons conclure que :

- L'extraction des substances humiques à partir de la tourbe en utilisant une solution alcaline permet d'affirmer que la substance humique naturelle, constituée de 82% AF et 18% AH. Quant à la substance humique synthétique, elle est de composition différente : la fraction AH est égale à 52% et l'AF 48%.

- L'évaluation de l'absorbance relative de la substance humique synthétique a montré que celle-ci est plus importante que l'absorbance de la substance humique naturelle, avec un rapport UV/COD égal à 0,04 ce qui confirme qu'elle est constituée de substances humiques à haut poids moléculaire. En revanche, le rapport UV/COD de la matière organique naturelle est de 0,02 ce qui explique que l'AF est le principale composant.
- L'analyse par titration nous a permis d'évaluer les fonctions carboxyles des substances humiques étudiées. Le nombre de groupements fonctionnels carboxyliques d'AF de la matière organique naturelle sont plus nombreux (5,4 méq/g) comparant à la substance humique synthétique (4,2 méq/g). Cette analyse nous a permis de confirmer les résultats obtenus par l'absorbance UV.
- L'étude des spectres infrarouges nous a permis de mettre en évidence les groupements des deux substances humiques dont les plus importants sont les groupements : alcool et phénol qui sont dus aux bandes des hydroxyles, les groupements aliphatiques $-CH$, les bandes attribuées aux $-COOH$ et les bandes COO^- les carboxylates. Ces deux dernières bandes nous informent sur l'abondance d'une fraction organique par rapport à l'autre. En effet, en calculant le rapport de $R_1(SHN)$ sur $R_2(SHS)$, on obtient $R_1/R_2=1,82 \approx 2$, donc $R_1= 2 R_2$ ce qui explique qu'il existe plus de groupements (benzéniques) sur les groupements carbonyles, inclus dans l'acide carboxylique dans la substance humique naturelle.

Une autre observation mérite d'être citée relative aux deux substances, il s'agit de la bande $1030-1080 \text{ cm}^{-1}$ qui marque la présence des groupes fonctionnels contenant l'oxygène, ce qui a déjà été mentionné par MAC CARTHY et RICE [107] et SINGER et HANG [108]. Ces groupements sont représentés dans la SHN par le pic $1055,15 \text{ cm}^{-1}$ avec une absorbance de 0,35. Ces derniers sont deux fois plus importants dans cette substance humique par rapport à la SHS qui sont illustrés par le pic $1049,23$ dont l'absorbance est égale à 0,15. En plus de ces bandes communes aux deux substances humiques, la matière organique naturelle est caractérisée par la présence de l'argile.

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Dans notre expérimentation, trois concentrations ont été préparées à partir de la solution mère. Les doses de sulfate d'aluminium $Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ utilisées pour traiter les échantillons d'eaux des deux substances humiques sont différentes car, l'absorbance relative de la SHN est nettement plus faible que celle de la SHS (les courbes d'étalonnage, p49). Le tableau 3.1 résume les doses du coagulant et les concentrations des substances humiques utilisées lors de nos expériences.

Tableau 3.1 : Concentrations de sulfate d'aluminium (alun) et de substances humiques utilisées.

Substances humiques	$Al_2 (SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ (mg/l)			
SHS (5, 10 et 15 mg/l)	25	50	100	150
SHN(5, 10 et 15 mg/l)	5	10	25	50

3.1. Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium seul

3.1.1. Efficacité d'élimination de la substance humique synthétique dans le surnageant

Dans une première phase, la mesure de la performance de la coagulation-floculation a été déterminée par la mesure de l'absorbance du surnageant

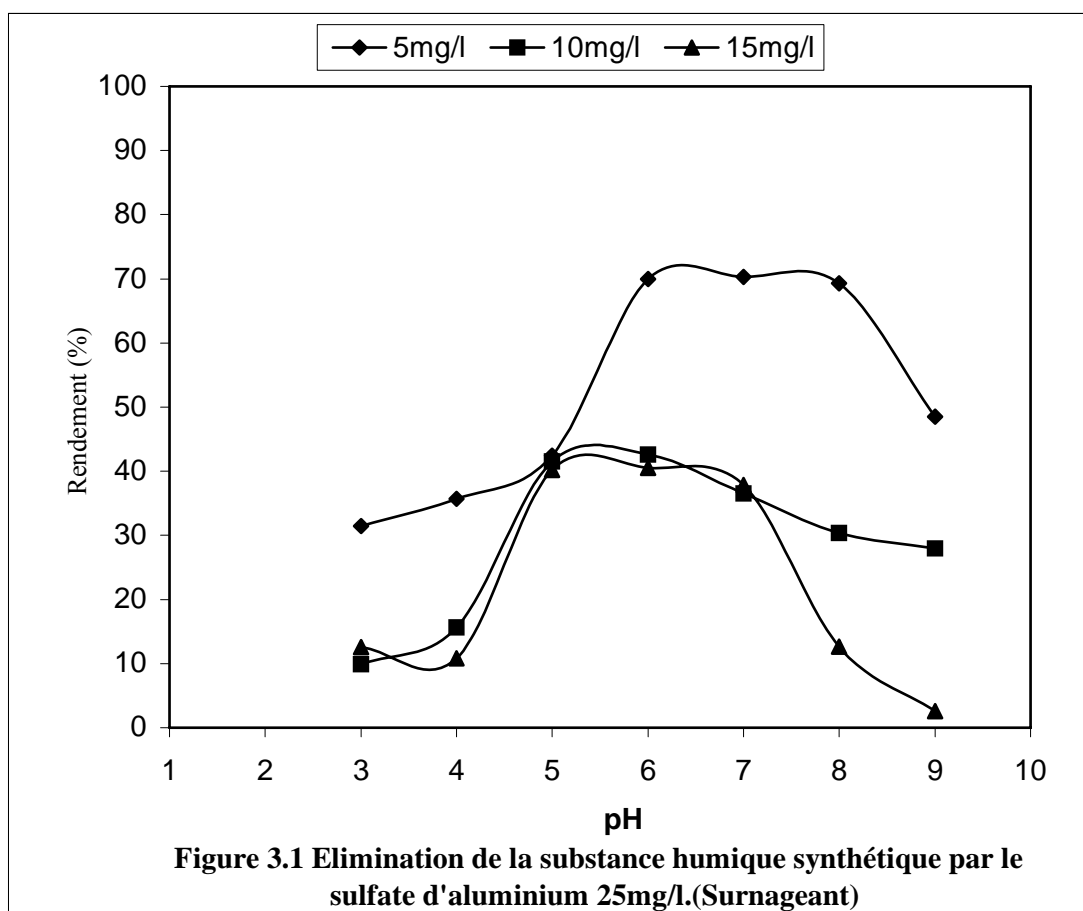
Dose 25 mg d'alun/l

Les rendements expérimentaux obtenus en utilisant cette dose sont résumés dans le tableau 3. 2

Tableau 3.2 : Efficacités de l'élimination de la SHS par 25 mg d'alun/l

Conc mg/l	pH						
	3	4	5	6	7	8	9
5	31.42	35.71	42.47	69.3	70.29	66.33	48.51
10	9.9	15.63	41.53	42.62	36.49	30.33	27.96
15	12.58	10.83	40.2	40.55	37.87	12.64	2.62

On constate que les meilleures efficacités sont obtenues entre pH 6-8 et à la faible concentration de la SHS (5mg/l). L'étude de la variation du rendement d'élimination de la substance humique synthétique, est illustrée par la figure 3.1 ; celle-ci montre que l'abattement de l'UV dans le surnageant, dépend à la fois du pH de la coagulation – floculation et de la concentration initiale de la matière humique.



Entre pH 3 et pH 5, l'élimination de la S.H.S se fait par le mécanisme de neutralisation de charge : précipitation de la substance humique sous l'effet des réactions de complexation entre les cations (Al^{+3}) et la substance humique. Il semble que pour des

valeurs de $\text{pH} < 4$, les microflocs générés par la complexation des substances humiques restent en suspension, ce qui se traduit par une très faible réduction de l'absorbance.

Entre $\text{pH} 6$ et $\text{pH} 8$, l'espèce prédominante est le $\text{Al}(\text{OH})_3$ MARTELL et MOTCKAITIS[63], l'élimination se fait par le mécanisme adsorption et de l'entraînement (sweep-floculation).

A partir du $\text{pH} 9$, l'espèce prédominante est le $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [63], chargée négativement c'est à dire de même charge que la substance humique elle-même et dont la quantité est très faible dans la solution par rapport aux concentrations 10 et 15 mg/l de substance humique. L'augmentation du pH produit la déprotonation des substances humiques (augmentation des espèces de charges négatives) et diminue les charges positives du coagulant. Ce qui nécessite l'utilisation de doses élevées en aluminium aux pH élevés (EDZWALD et TOBIASSON[69]). On peut conclure que la dose de 25 mg/l d'aluminium provoque la déstabilisation de la SHS mais n'est pas suffisante pour une bonne élimination de celle-ci en particulier quand la concentration des substances humiques est élevée.

Dose 50 mg d'alun/l

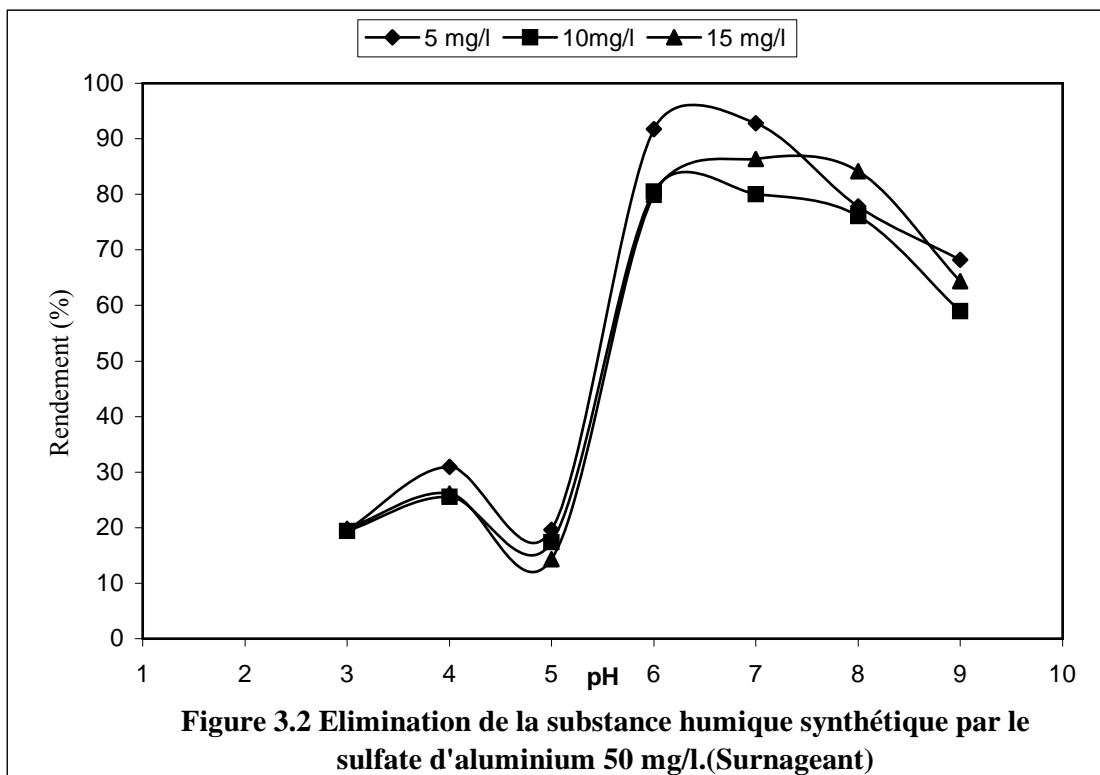
Quelle que soit la concentration de la substance humique comprise entre 5 et 15 mg/l à $\text{pH} < 5$, on observe l'apparition des microflocs dans le flocculateur mais non décantables et donc une faible efficacité. Les résultats de l'élimination de la SHS par cette dose sont compilés dans le tableau 3.3

Tableau 3.3 : Rendements obtenus à la dose 50 mg d'alun/l

	pH						
Conc(mg/l)	3	4	5	6	7	8	9
5	19.58	30.92	19.58	92.78	91.75	77.31	68.18
10	19.44	25.58	17.41	80.48	80	76.09	64.39
15	19.79	26.17	14.33	73.82	74.75	73.48	61

La figure 3.2 illustre la variation du rendement d'élimination de la SHS qui se caractérise par un faible rendement à $\text{pH} 5$ comparé à la dose 25 mg d'alun/l et à la concentration 5 mg SH/l.

A partir du pH 6, l'élimination est bonne, l'efficacité diminue à pH 9 quelle que soit la concentration de la substance humique synthétique.



Pour les pH 3 et 4, le phénomène de neutralisation de charge prédomine. La SHS est faiblement éliminée dans cette gamme, cela est expliqué par l'apparition du phénomène de restabilisation qui est dû à la dose du coagulant, et peut être aux ions H^+ apportés par l'acide. Il semble que l'apport excessif de charges positives (Al^{3+} et H^+) conduit à une inversion de la charge négative des substances humiques en une charge positive. La deuxième hypothèse serait la formation de complexes insolubles mais non décantables dans les conditions expérimentales (1 heure de décantation).

D'ailleurs, HUANG et SHIU [109] ont constaté le phénomène de restabilisation à pH 5 à partir de la dose de 25 mg de sulfate d'alun/l pour une concentration de 8 mg/l d'acide humique synthétique.

De même JUIANG [61] a constaté que pour un dosage de $7,5 \cdot 10^{-5}$ mole d'aluminium (équivalent 25 mg d'alun/l) et pour une concentration de 10 mg/l d'acide fulvique synthétique aucun floc décan table ne se forme entre pH 5-6 à cause de l'excès du réactif.

Dans notre expérimentation, le phénomène de restabilisation à pH 5 n'a été observé qu'à partir de la dose 50 mg d'alun /l, ce qui ne semble pas en accord avec les travaux cités ci-

dessus, cet écart est lié probablement à la composition de la substance humique synthétique utilisée celle-ci est constituée de 52 % d'acide humique et 48 % d'acide fulvique.

En revanche, dans le domaine pH 6 – 8, l'élimination de la SHS est efficace du fait de l'entraînement par le précipité d'hydroxyde d'aluminium chargé positivement sur lequel s'adsorbent les macro-molécules de la SHS chargées négativement.

L'instar des valeurs de pH<5, Les floes formés à pH 9 sont beaucoup plus petits que ceux obtenus dans le domaine pH 6-8, c'est ce qui explique la diminution du rendement. L'efficacité de décantation du floe dépend principalement de la dose du coagulant JUIANG [61], un des principaux paramètres de la floculation des particules colloïdales (cas des substances humiques)

Dose 100 et 150 mg/l d'alun

Dans le but d'obtenir des efficacités d'élimination élevées, nous avons testé deux autres concentrations (100 et 150 mg d'alun/l), les résultats de l'élimination de la SHS sont illustrés dans les tableaux (3.4 et 3.5).

Tableau 3.4 : Rendements obtenus à la dose 100 mg d'alun/l

Conc (mg/l)	pH						
	3	4	5	6	7	8	9
5	25.68	31.57	19.19	90	81.3	80.55	80.37
10	17.64	26.47	17.64	79.41	77	77	76.47
15	18.01	28.12	15.21	78.65	78.65	76.72	76.41

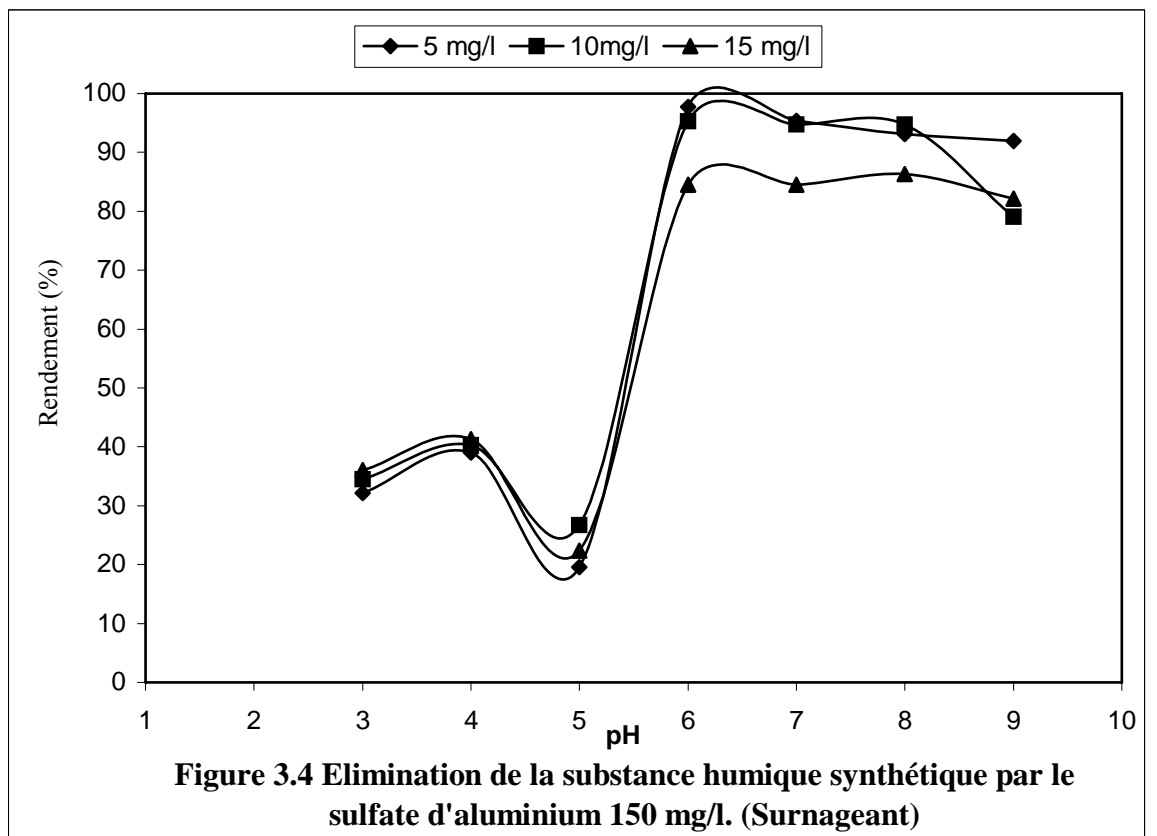
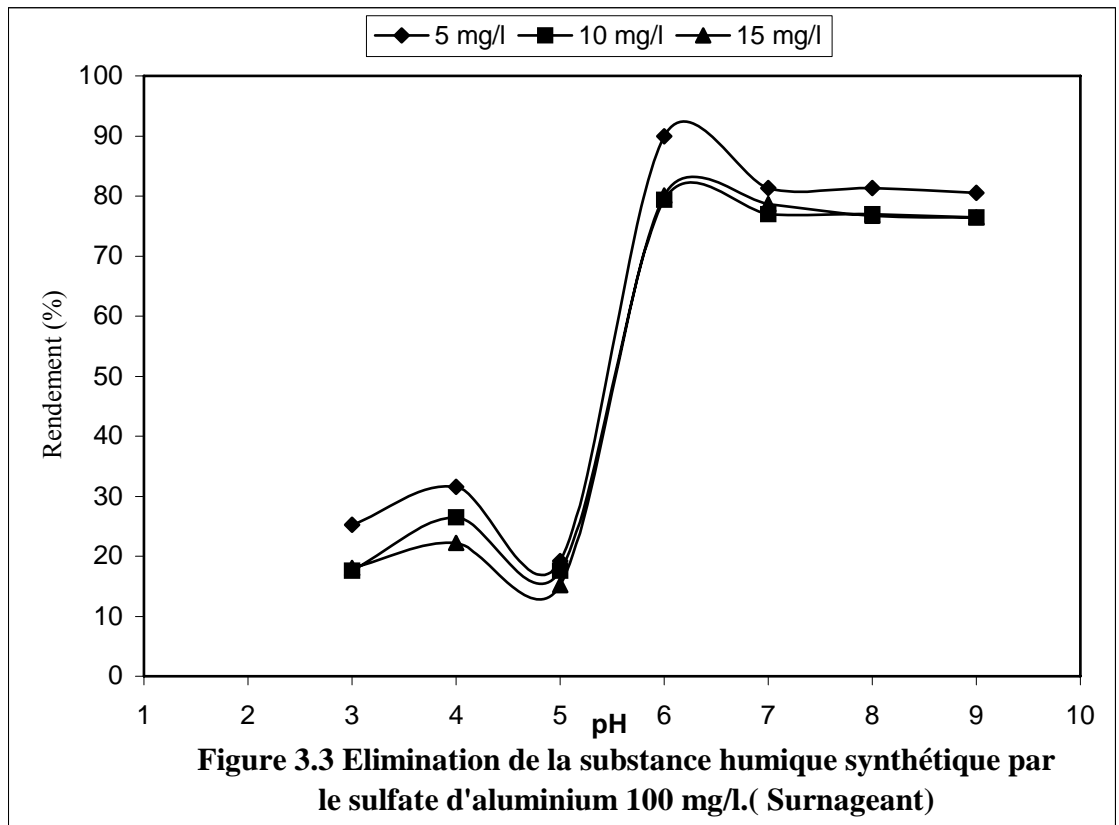
Tableau 3.5 : Rendements obtenus à la dose 150 mg d'alun/l

Conc(mg/l)	pH						
	3	4	5	6	7	8	9
5	32.18	39.08	19.54	97.7	95.4	93.1	91.95
10	34.55	40.31	26.7	95.28	94.76	90.76	79.05
15	36.02	41.3	22.36	92.23	86.34	84.17	82.14

Les figures 3.3 et 3.4 décrivent l'élimination de la SHS respectivement par 100 et 150 mg d'alun/l et font apparaître une zone de faible efficacité pour les pH inférieurs à 5 et une zone de forte efficacité pour les pH 6-8 avec un maximum d'élimination à pH 6. Le rendement diminue à partir de ce pH à la dose 100 mg d'alun/l, alors que pour la dose 150 mg d'alun/l il baisse à partir du pH 8.

Dans la zone de neutralisation de charge le sulfate d'aluminium est toujours peu efficace. Le phénomène de restabilisation est toujours observé à pH 5 avec l'augmentation de la dose du coagulant.

Le mécanisme de l'entraînement (sweep – flocculation) est prédominant dans la zone de pH 6-8 aboutit à de bons résultats qui résultent de la concentration élevée de l'hydroxyde d'aluminium et donc, une capacité d'adsorption plus élevée des substances humiques. A pH 9 l'efficacité de la flocculation décroît légèrement et cela malgré la dose élevée du coagulant ; ce résultat est lié à deux phénomènes qui ne favorisent pas la coagulation-flocculation des substances humiques : d'une part, la déprotonation des substances humiques donc, l'augmentation de leur charge **négative. D'autre part, la prédominance des espèces d'Al chargées négativement.**



3.1.2. Relation entre l'efficacité d'élimination de la substance humique synthétique et le taux de traitement à différents pH

Dans le but de déterminer l'existence éventuelle d'une relation entre la concentration de la substance humique synthétique et la dose du coagulant, nous avons d'abord calculé le rapport Al mg /COD mg pour chaque concentration de SHS.


Tableau 3.6 : Les différentes conversions ainsi que le rapport calculé.


SHS(mg/l)	5				10				15			
COD(mg/l)	2.5				5				7.5			
Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)	25	50	100	150	25	50	100	150	25	50	100	150
Al(mg/l)	2.03	4.05	8.1	12.15	2.03	4.05	8.1	12.15	2.03	4.05	8.1	12.15
Al/COD	0.81	1.62	3.25	4.86	0.41	0.81	1.62	2.43	0.27	0.54	1.08	1.62

Ensuite, nous avons étudié l'effet du pH et du rapport Al/COD sur l'efficacité. les tableaux 3.7(a,b,c) illustrent l'évolution du rendement d'élimination de la substance humique en fonction du rapport Al/COD en fonction du pH et cela respectivement pour les COD 2,5 , 5 et 7,5mg/l.

Tableau 3.7 a : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH (COD_{initial} =2.5 mg/l)

pH	Al/COD			
	0.81	1.62	3.25	4.86
3	31.42	19.58	25.2	32.18
4	35.71	30.92	31.57	39.08
5	42.47	19.58	19.19	19.04
6	70.29	92.78	90	97.7
7	70.29	91.75	80.55	95.4
8	66.33	77.31	81.35	93.1
9	48.51	68.18	80.37	91.95

 > 90%

 > 70%


 < 70%

Tableau 3.7. b : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH
(COD_{initial}=5mg/l)

	Al/COD			
pH	0.41	0.81	1.62	2.43
3	9.9	19.44	17.64	34.55
4	15.83	25.58	26.47	40.31
5	41.53	17.41	17.64	26.7
6	42.62	80.48	79.41	95.28
7	36.49	80	77	94.76
8	30.33	76.09	77	90.76
9	27.96	64.39	76.47	79.05



> 90%



> 70%



< 70%

Tableau 3.7.c : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH
(COD_{initial}=7.5mg/l)

	Al/COD			
pH	0.27	0.54	1.08	1.62
3	12.58	19.79	18.01	36.02
4	10.83	26.17	28.12	41.3
5	40.2	14.33	15.21	22.36
6	40.55	73.82	78.65	86.8
7	37.87	74.75	78.65	86.34
8	12.64	73.48	76.72	84.17
9	2.62	61	76.41	82.14



> 70%



< 70%

Les résultats montrent que pour chaque valeur de COD et pour les pH compris entre 6 et 9 plus le rapport est élevé plus le rendement est meilleur. Cette relation n'est

pas applicable aux pH acides ou quelle que soit la valeur du rapport Al/COD les rendements restent faibles.

Les efficacités supérieures à 90% diminuent avec l'augmentation de la concentration du COD. Aussi, les meilleures efficacités d'élimination de la SHS sont obtenues à pH 6 pour les rapports 4.86, 2.43 et 1.62 mg Al/ mg COD. Cependant, ces rapports sont très élevés par rapport à ceux cités dans la littérature (NARKIS et REBHUN [73]; LEFEBRE et LEGUBE [97]; EDZWALD [69]). Mais les efficacités supérieures à 70% sont bonnes et plus représentatives, on pourrait proposer un rapport entre 0.54 et 0.81 mg Al/ mg COD à un pH 6 pour une élimination efficace de la SHS. Cela évitera une surconsommation en Alun et par conséquent un surcoût du traitement.

Lors des essais, une deuxième technique séparative des floccs de la phase aqueuse a été utilisée, il s'agit de la filtration sur membrane. La mesure de l'absorbance a été réutilisée sur le filtrat.

3. 1.3. Efficacité d'élimination de la substance humique synthétique dans le filtrat

La filtration sur membrane est une méthode souvent utilisée lors des essais en Jar-Test pour mesurer l'efficacité de l'élimination des substances humiques : c'est ce qu'on appelle la mesure de la couleur vraie JUIANG[61] qui est due essentiellement à l'absorption de la lumière par la matière dissoute NOGRE[110]. En utilisant cette méthode, les microflocs dont la taille est supérieure à la porosité de la membrane, sont retenus et par conséquent, on observe une meilleure efficacité supérieure comparativement au surnageant.

Les figures (3.5 et 3.6) représentent respectivement les résultats obtenus par les doses 25 et 50 mg/l de sulfate d'aluminium. Nous avons obtenu un maximum d'élimination à pH 5 et pH 6, plus de 90 % de la SHS est éliminée. A partir du pH 7, le rendement diminue légèrement pour atteindre environ 65 % à pH 9.

Les résultats montrent aussi que pour les doses 100 et 150 mg/l de coagulant, l'efficacité de l'élimination de la SHS est très bonne sur toute la gamme du pH étudiée figures (3.7 et 3.8)

Nous pouvons déduire d'après ces résultats que les faibles rendements observés précédemment sur le surnageant aux pH acides, seraient dus à des microflocs non décantables qui en fait sont des complexes Al- SH insolubles, mais retenus par la

membrane de 0,45 μm . Par contre, les floes $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-SH}$ formés sont volumineux et décantables.

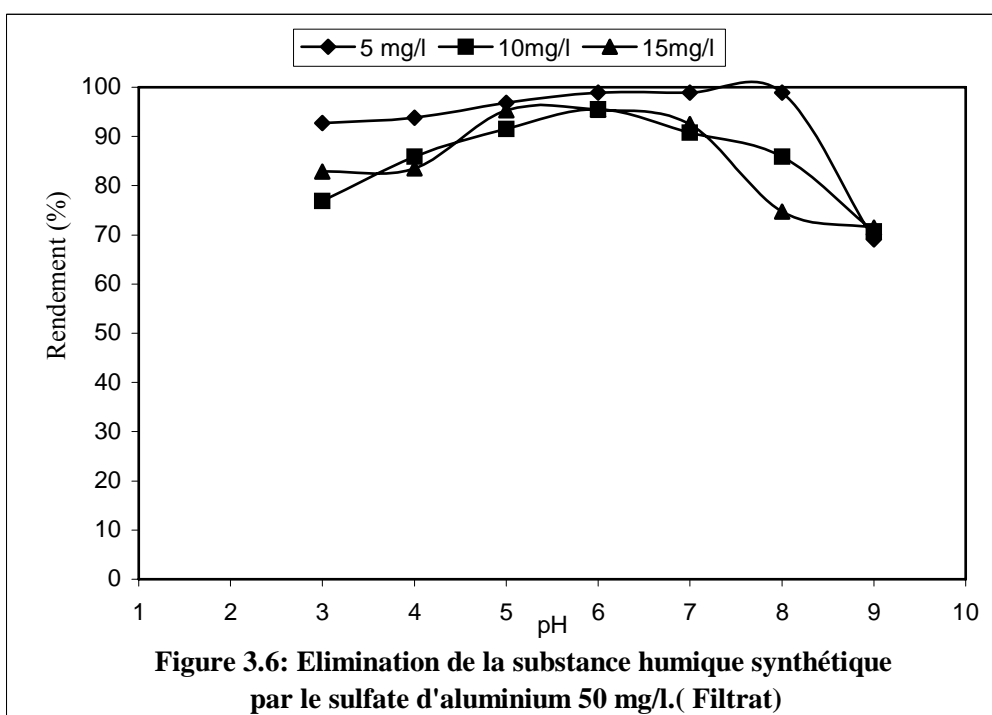
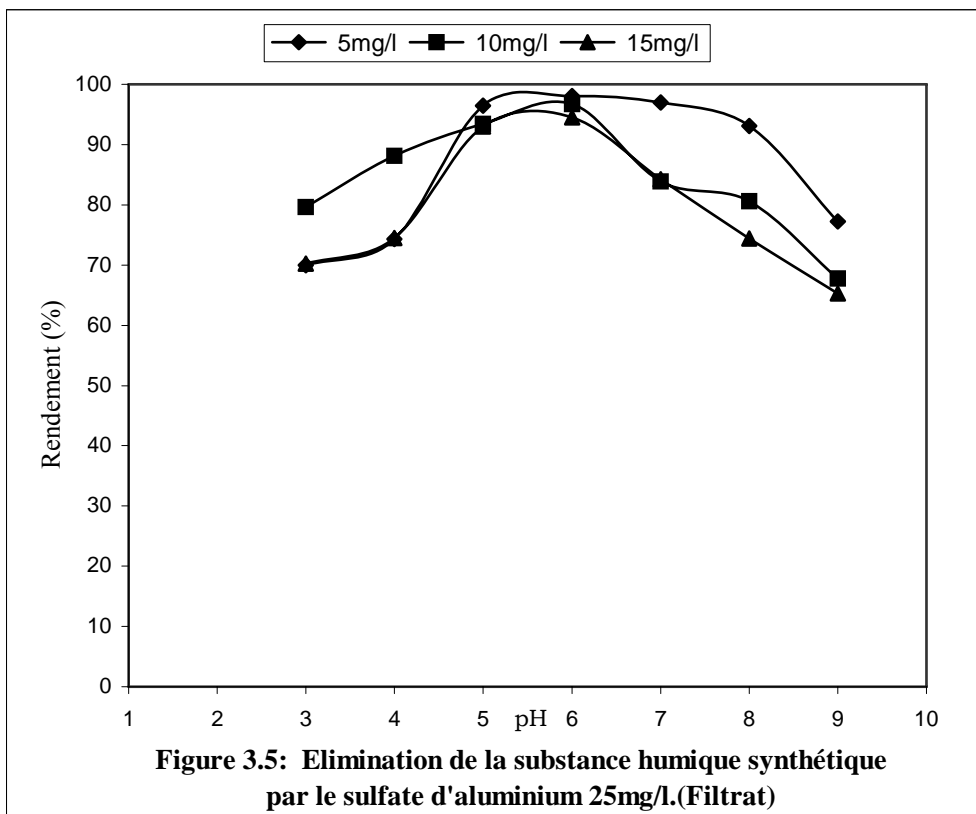
En conséquence, la technique séparative Floes- Eau influe directement sur l'évaluation de l'efficacité de la coagulation- floculation. Le choix des conditions optimales d'élimination des substances humiques par coagulation- floculation devra tenir compte de la technique séparative mise en œuvre pour retenir les floes formés (décantation ou filtration par exemple).

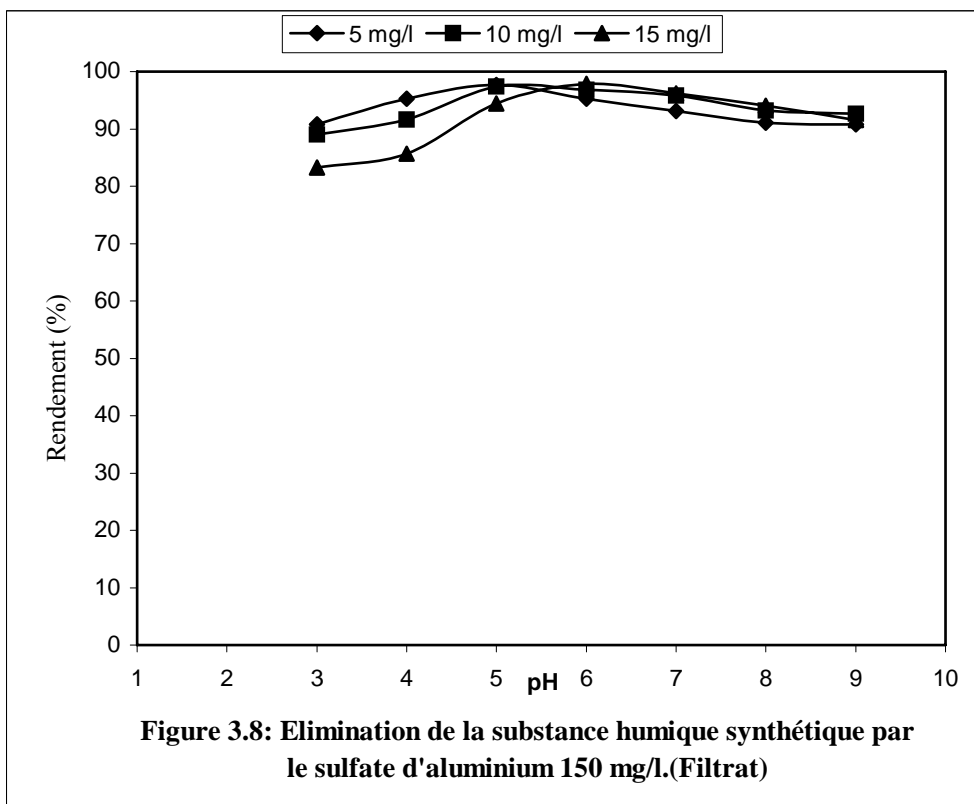
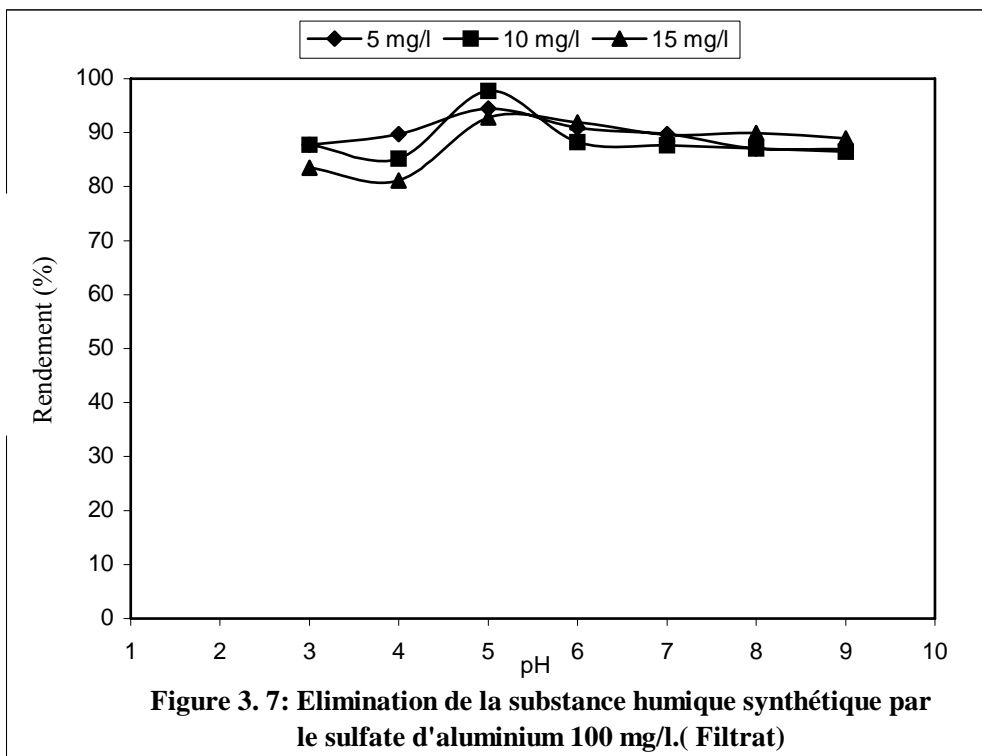
3.1.4. Elimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence de polymère synthétique

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'élimination de la substance humique synthétique et pour réduire la quantité du sulfate d'aluminium, nous avons testé l'effet de l'ajout de l'un des deux polymères organiques : le Phénopol A321 (anionique) et le F04415 (cationique) en présence de sulfate d'aluminium. Trois valeurs de pH ont été étudiées : 5, 7 et 9. La dose du sulfate d'aluminium est fixée à 25 mg/l et les quatre doses du polymère sont les suivantes : 0,25 ; 0,5 ; 1 et 1,5 mg/l. La concentration de la substance humique est maintenue constante et égale à 15 mg/l (La concentration maximale des substances humiques dans les eaux de surface).

3.1. 4.1 Protocole expérimental

Une fois les bechers sont remplis par la solution de substance humique, de concentration 15 mg/l préchauffée à 25 °C, le pH est ensuite ajusté par quelques gouttes d'HCl ou de NaOH (1N). Le sulfate d'aluminium (25 mg/l) est ajouté suivi du polymère au cours de l'agitation rapide de 3 min à un $G=180\text{ s}^{-1}$, ensuite le mélange est soumis à une agitation lente pendant 20 min à un $G= 48\text{ s}^{-1}$. Le reste du protocole reste inchangé par rapport au chapitre 2.4.





3.1.4.2 Effet de l'ajout d'un polymère (surnageant)

- **Phenopol A321**

Les résultats de l'élimination de la SHS par l'alun en présence du polymère anionique sont compilés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Efficacités obtenues par le Phenopol A321 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l).

R (%) pH	Phenopol A321(mg/L)				
	0	0,25	0,5	1	1,5
5	41,17	55,88	62,41	76,66	76,8
7	48,17	55,79	45,73	45,73	46,34
9	3,04	24,08	14,63	13,1	11,58

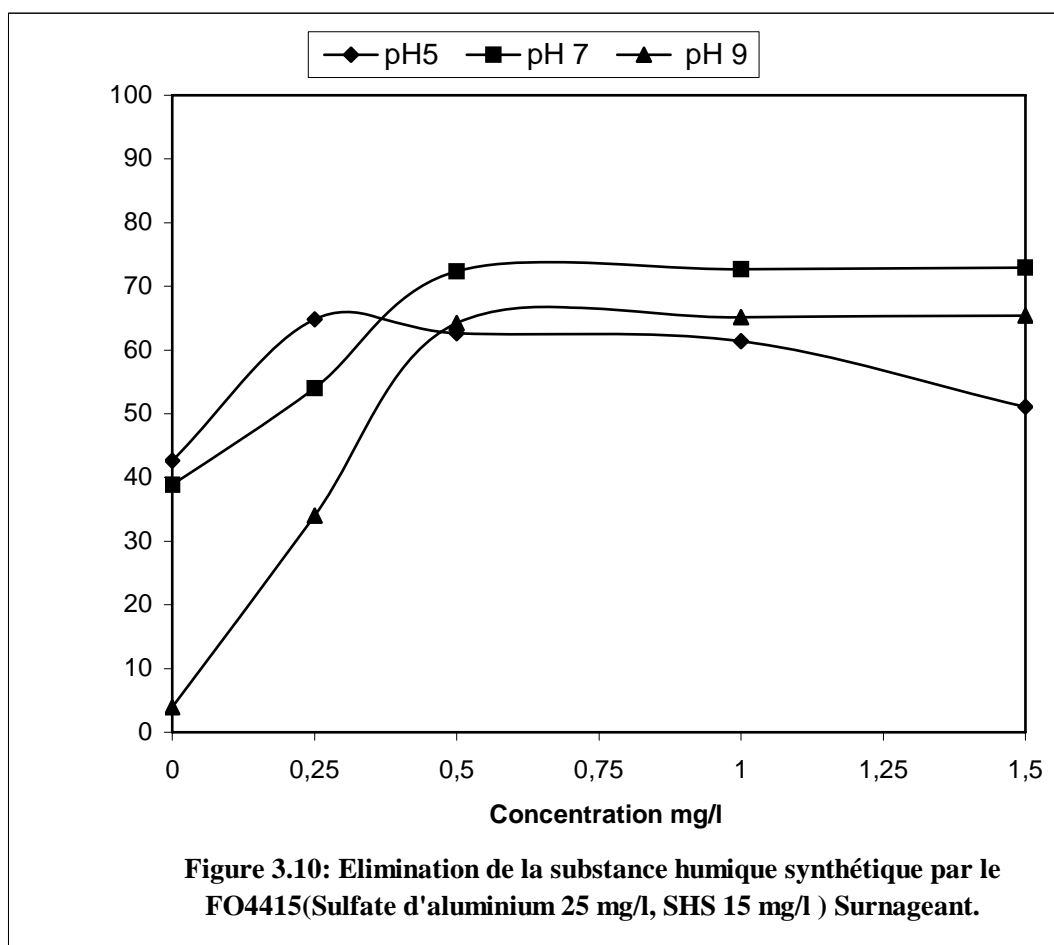
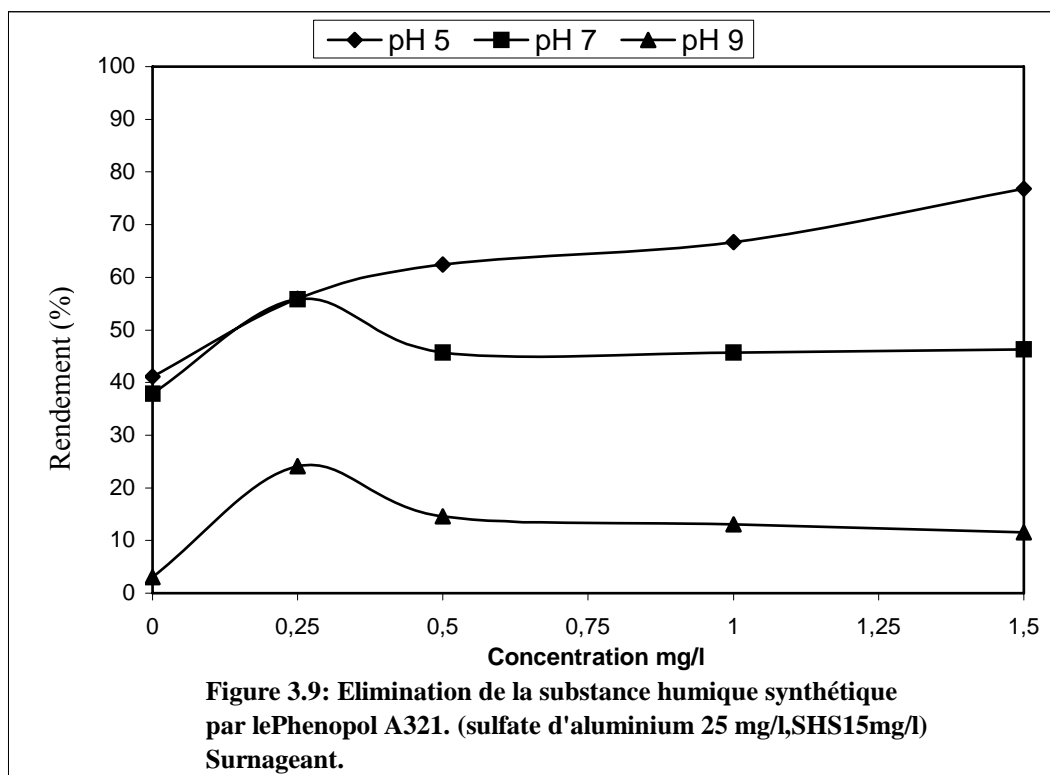
Le polymère anionique est inefficace à pH neutre et basique figure 3. 9. Ces résultats semblent prévisibles compte tenu de la charge négative des substances humiques et celle du polymère anionique utilisé. A pH acide, au fur et à mesure que la dose du polymère augmente l'efficacité de l'élimination de la SHS croit, **nous avons obtenu un gain de 35 % par l'ajout de 1,5mg de polymère/l.**

- **F04415**

Les résultats obtenus avec le polymère cationique sont résumés dans le tableau 3. 9

Tableau 3.9 : Efficacités obtenues par le FO4415 (Alun=25mg/l ; SHS=15mg/l).

R (%) pH	FO4415 (mg/l)				
	0	0.25	0.5	1	1.5
5	41.43	64.79	62.61	61.37	51.09
7	44.44	54.05	72.37	72.67	72.97
9	3.09	34	64.26	65.16	65.42



Ces résultats permettent d'affirmer que dans le cas d'une eau chargée en AH, le polymère cationique améliore sensiblement les rendements par rapport à ceux observés quand le sulfate d'aluminium est utilisé seul en milieu basique et neutre.

En effet comme le montre la figure 3.10, à pH 9, l'ajout de 0,5 mg de polymère/l permet de réaliser un gain d'efficacité 62% par rapport à l'utilisation du sulfate d'aluminium seul.

Dès que le pH de floculation diminue, ce gain d'efficacité décroît : à pH 7, l'écart entre les rendements obtenus avec l'alun seul et, celui ci en présence du polymère cationique est de l'ordre de 32%.

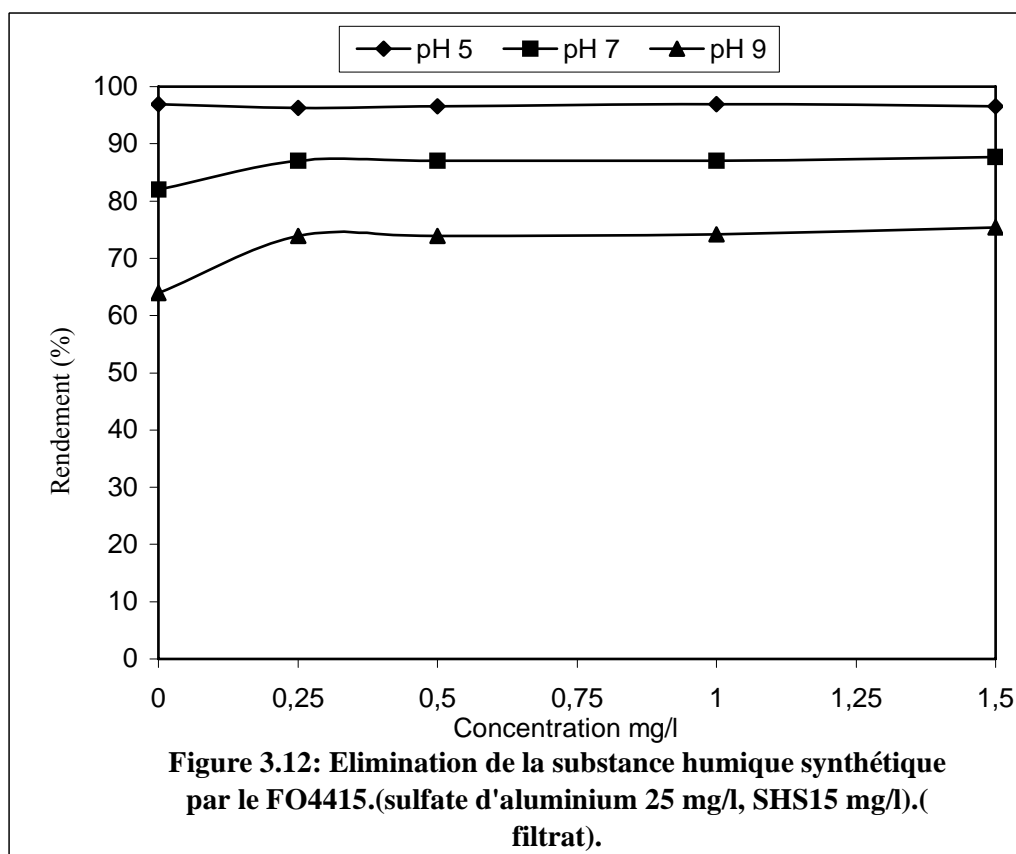
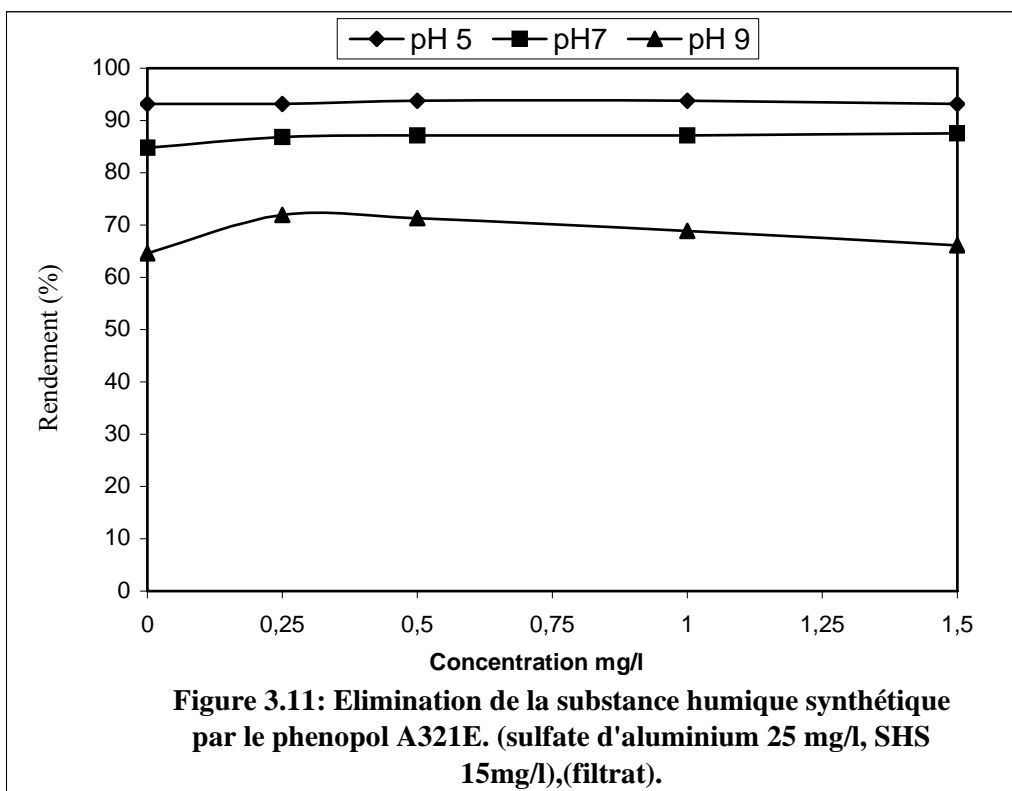
Ces résultats nous autorisent d'affirmer que l'utilisation de polymère cationique avec le sulfate d'aluminium serait justifiée pour des eaux à caractère plutôt basique. Par contre, pour les eaux à caractère acide, l'effet du polymère cationique semble négligeable par rapport au $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ utilisé seul.

L'utilisation du sulfate d'aluminium et du polymère anionique (phenopol A321) améliore sensiblement la coagulation- floculation des SHS quand le pH du milieu est acide. Cette amélioration devient négligeable aux pH neutre et basique. Ce résultat est en fait en bon accord avec les charges véhiculées par les substances humiques et celles apportées par le polymère lui même (négative). En conséquence., l'ajout d'un polymère chargé négativement au sulfate d'aluminium n'est pas justifié quand le pH de l'eau est supérieur à 7.

Contrairement au polymère anionique, le polymère cationique est très efficace à pH 9 et qu'une dose de 0,5 mg/l de celui ci augmente le rendement d'élimination de la SHS . Pour la même substance humique, deux paramètres importants sont à prendre en compte quant à l'utilisation d'un polymère avec le sulfate d'aluminium : le pH de l'eau et la charge ionique du polymère (anionique, cationique).

3.1.4.3. Effet de l'ajout du polymère sur le filtrat

L'évaluation de la performance de la coagulation- floculation de la SHS par la mesure de l'absorbance UV du filtrat, montre que l'efficacité est nettement meilleure par rapport à celle mesurée en utilisant le surnageant. Quant à l'effet du polymère anionique (figure 3.11) et le polymère cationique (figure 3.12), il paraît pratiquement négligeable quelle que soit la valeur du pH (5, 7 et 9) .



3.1.5. Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus de l'élimination de la SHS par coagulation-floculation en présence de sulfate d'aluminium à différents pH, nous permettent d'affirmer que :

Les phénomènes de restabilisation de la suspension colloïdale de la SHS peuvent apparaître aux pH acides. En effet, les apports de charges positives dues essentiellement au cation métallique Al^{3+} (fortes concentrations à ces pH) et la présence en excès des ions H^+ seraient responsables de l'inversion de la charge, phénomène observé par certains chercheurs HUANDT et OMELIA [79], HUANG et SHIU [109]. Cette restabilisation est amplifiée par les faibles quantités des substances humiques présentes. La conséquence de ceci est la faible efficacité d'élimination. Ces faibles rendements peuvent être aussi expliquer par la formation d'agrégats très fins qui restent dans le surnageant.

En revanche, dans le domaine de pH où la formation de l'hydroxyde d'aluminium est maximale, nous observons, des rendements d'élimination supérieurs à 90%, en particulier, pour les doses élevées du coagulant.

Ces expériences de coagulation- floculation en Jar-Test, ont montré que le pH optimal de l'élimination de cette substance humique synthétique est pH 6. Le taux de traitement de l'eau maximal proposé à ce pH se situe entre 0,54 et 0,81 mg d'Al/ mg de COD. Toutefois, la zone de pH de bonne efficacité s'élargie avec l'augmentation de la dose du coagulant et la diminution de la concentration de la substance humique.

La séparation des substances humiques floculées par filtration sur membrane 0,45 μ m améliore nettement l'élimination de la SHS aux pH acides car les microflocs constitués de complexes insolubles (Al- SH) ne décantent pas pendant une heure, mais ils sont retenus par cette membrane c'est ce qui explique la différence entre le surnageant et le filtrat. Cette amélioration est d'autant plus élevée lorsque la dose du coagulant croit.

L'ajout du polymère anionique en présence du sulfate d'aluminium, améliore sensiblement la coagulation- floculation de la substance humique synthétique au pH acide. Alors que le polymère cationique est efficace aux pH neutres et alcalins.

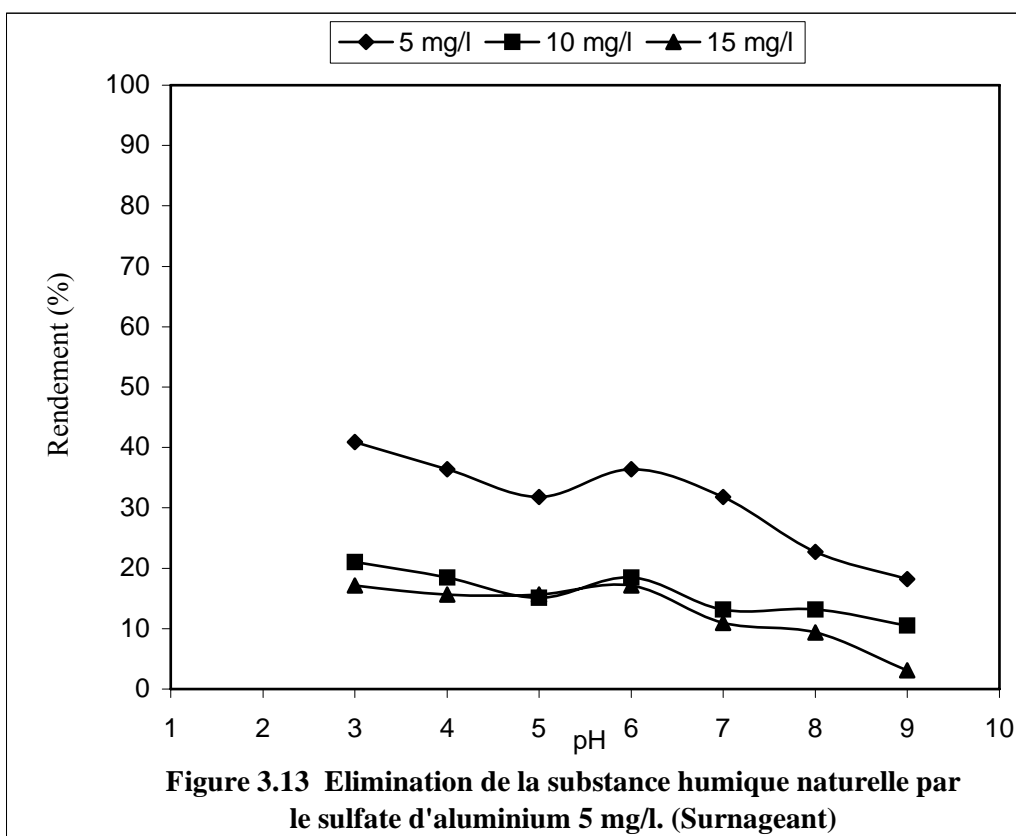
3.2. Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium seul

3.2.1. Mesure de l'efficacité sur le surnageant

Dose 5 mg/1 d'alun

Dans le but de comparer l'aptitude à la coagulation- floculation de la SHN extraite d'un matériaux naturel (tourbe plus riche en AF), nous avons entrepris une deuxième campagne d'essais en maintenant le protocole expérimental inchangé par rapport aux SHS.

Les résultats de l'élimination de la SHN sont illustrés par la figure 3.13, qui montre une faible efficacité de l'élimination de la SHN par le sulfate d'aluminium à cette dose. Les rendements obtenus à la concentration 5 mg/l se situent entre 30 et 40 % pour les pH compris entre 3 et 7 et ils sont beaucoup plus faibles à la concentration 10 et 15 mg/l dans toute la gamme du pH (3–9)



Outre, les rendements particulièrement faibles, l'allure générale des courbes $R\% = f(\text{pH})$ est totalement différente de celle de la substance humique synthétique comme le montre les figures (3.1 et 3.13). Cependant dans le cas de la SHN plus riche en AF, les maximums d'élimination sont moins nets et l'effet du pH semble moins important surtout pour les concentrations 10 et 15 mg/l.

Bien que l'absorbance relative de la SHN soit faible par rapport à la SHS, la dose de 5 mg d'alun /l ne suffit pas pour déstabiliser les particules de la matière organique qui est plus riche en acides fulviques. KRASNER et AMY [72], ont aussi constaté que les eaux chargées de MON de faible poids moléculaire étaient difficiles à traiter par coagulation. D'ailleurs, les récents travaux de AOUABED [26] confirment cette observation : les acides fulviques sont beaucoup plus difficiles à coaguler que les acides humiques.

Dose 10 mg d'alun/l

D'après les résultats compilés dans le tableau 3.10, nous constatons que quelles que soient les concentrations de la SHN comprise entre 5 et 15 mg/l et la valeur du pH 3- 5 les rendements sont inférieurs à 40%.

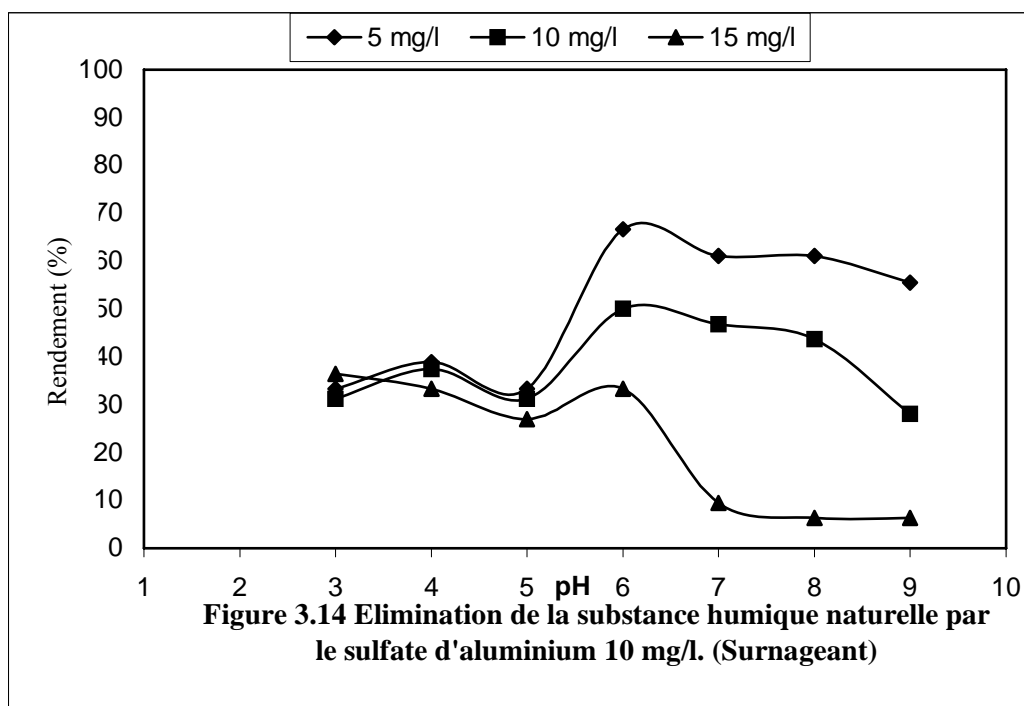
Tableau 3.10 : Rendements en (%) obtenus à la dose 10 mg d'alun /l.

	pH						
Conc(mg/l)	3	4	5	6	7	8	9
5	33.33	38.33	33.33	66.66	61.11	61.11	55.55
10	31.25	37.5	32.1	50	46.87	43.75	28.12
15	36.5	33.33	27	33.33	9.52	7.93	6.34

A pH 6, on note un maximum d'élimination de cette substance humique pour les trois concentrations utilisées. Ce maximum est d'autant plus élevé que la concentration est faible (figure 3.14)

Le mécanisme de neutralisation de charges est prédominant entre pH 3– 5 avec la formation de complexes MON- Al difficilement décantables. Cela se traduit par une faible élimination de la substance humique dans le surnageant.

Le rendement obtenu par le mécanisme de l'entraînement diminue au fur et à mesure que la concentration de la SHN et le pH augmentent. Les floccs obtenus sont fins et ne décantent pas. Donc, la dose de 10 mg/l d'aluminium n'assure pas aussi une élimination convenable de SHN, la dose nécessaire des coagulants dépend de la nature et de la concentration de la MON contenue.



Dose 25 et 50 mg d'alun / l

Pour la dose 25 et 50 mg d'alun / l les rendements obtenus aux pH acides sont toujours faibles par rapport aux pH neutres et alcalins. Le tableau 3.11 résume les efficacités obtenues entre pH 6-9.

Tableau 3. 11 : Rendements en (%) obtenus aux doses 25 et 50 mg d'alun / l

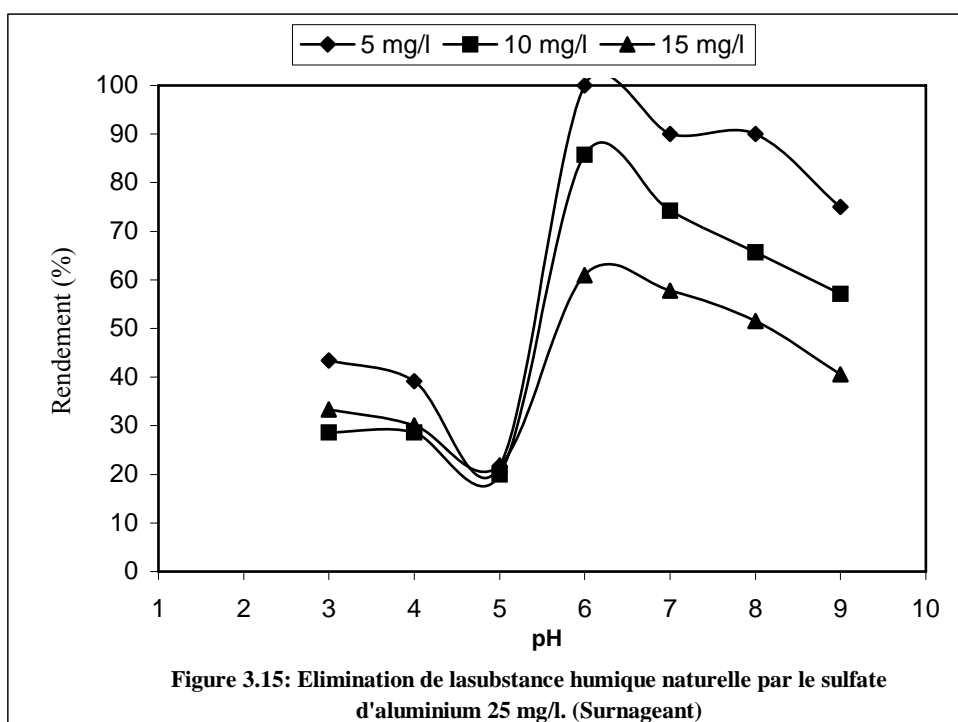
	25 mg d'alun/l				50 mg d'alun/l			
	pH				pH			
Conc(mg/l)	6	7	8	9	6	7	8	9
5	100	90	90	75	90.9	72.72	63.63	63.63
10	85.71	74.28	65.71	57.14	90.9	72.72	69.69	66.66
15	60.93	57.81	51.56	40.62	87.5	76.56	71.87	59.37

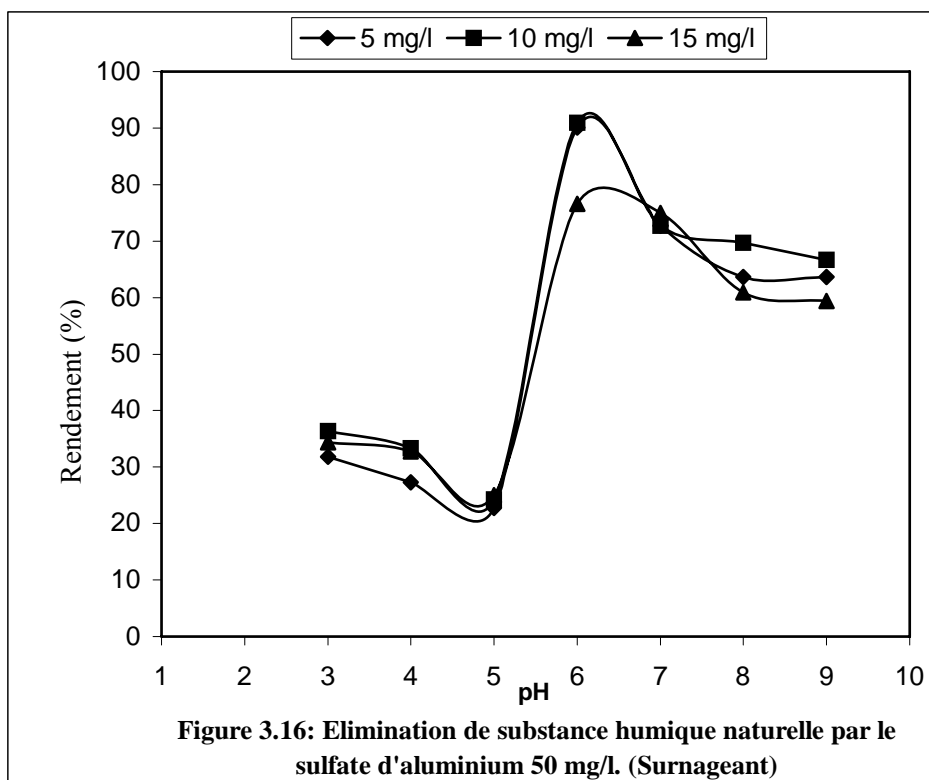
L'efficacité de l'élimination de la SHN (5 mg/l) par la dose 25 mg d'alun/l est de 100% à pH 6. Au delà de ce pH, quelle que soit la concentration de la MON les rendements diminuent avec le pH (figure 3.15)

Pour la dose 50 mg d'alun/l, les résultats présentés dans la figure 3.16, montrent que contrairement, à la dose 25 mg d'alun/l, aux pH alcalins, pour les trois concentrations étudiées les rendements restent confinés dans la gamme 60- 70%.

L'utilisation d'une dose de sulfate d'aluminium supérieure à 10 mg/l engendre l'apparition du phénomène de restabilisation aux pH acides en raison d'un excès d' Al^{3+} qui conduit à une inversion de charges des MON chargées négativement.

On peut obtenir une très bonne élimination de la SHN qui est principalement constituée d'acide fulvique à pH 6 par le sulfate d'aluminium à 25 mg/l « dose optimale » pour une faible concentration de cette dernière. EDZWALD et TOBIASON [69] ont trouvé que le pH optimum de coagulation des eaux chaudes > à 20 °C faiblement ou moyennement chargées en substances humiques aquatiques est le pH 6. Cette bonne élimination à pH 6 des MON est liée aux propriétés d'adsorption de l' $Al(OH)_3$ peu soluble à cette valeur de pH[62].





Lorsque le pH augmente, l'acide fulvique s'ionise donc plus chargé négativement et en conséquence, la dose du coagulant nécessaire pour la neutralisation de la charge négative est plus importante. Une relation stœchiométrique existe entre les coagulants et la concentration du COT dans l'eau à traiter. Cette relation dépend des types de substances organiques à traiter, la nature du coagulant et des caractéristiques physico-chimiques de la solution (pH, dureté et la température) [71]

3.2.2. Relation entre l'efficacité de la substance humique naturelle et le taux de traitement à différents pH

De la même manière que pour la SHS, nous avons d'abord calculé le rapport Al mg / COD mg. Le tableau 3.12 résume les différentes conversions ainsi que le rapport calculé.

SHN(mg/l)	5				10				15			
COD(mg/l)	2,5				5				7,5			
Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)	5	10	25	50	5	10	25	50	5	10	25	50
Al(mg/l)	0,4	0,81	2,03	4,05	0,4	0,81	2,03	4,05	0,4	0,81	2,03	4,05
Al/COD	0,16	0,32	0,81	1,62	0,08	0,16	0,4	0,81	0,05	0,1	0,27	0,54

La variation des rendements d'élimination de la SHN en fonction du rapport Al/ COD et du pH sont résumés dans les tableaux 3.13 (a,b et c).

Tableau 3.13.a : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH
(COD_{initial}=2.5mg/l)

R (%) pH	Al/ COD			
	0.16	0.32	0.81	1.62
3	40.9	33.33	43.47	31.81
4	36.36	38.33	39.13	27.72
5	31.81	33.33	21.73	22.72
6	36.36	66.66	100	90.9
7	31.81	61.11	90	72.72
8	22.72	61.11	90	63.63
9	18.18	55.55	75	63.63



> 90%



> 60%



< 60%

Tableau 3.13.b : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH
(COD_{initial}=5mg/l)

R (%) pH	Al/COD			
	0.08	0.16	0.4	0.81
3	21.05	31.25	33.33	36.36
4	18.42	37.5	28.57	33.33
5	15.15	31.28	20	24.24
6	18.42	50	85.71	90.9
7	13.15	46.87	74.28	72.72
8	13.15	43.75	65.71	69.69
9	5.2	28.12	57.14	66.66



> 90%



> 60%



< 60%

Tableau 3.13.c : Rendements obtenus en fonction du rapport Al/COD et du pH
(COD_{initial}=7.5mg/l)

R (%) pH	Al/ COD			
	0.05	0.1	0.27	0.54
3	15.62	36.5	33.33	42.18
4	17.18	33.33	30	43.75
5	15.62	27	21.87	25
6	17.18	33.33	60.93	87.5
7	10.93	9.52	57.81	76.56
8	9.37	7.93	51.56	71.87
9	3.12	6.34	40.62	59.37



> 60%



< 60%

D'après les résultats obtenus pour la MON riche en AF, nous constatons que le rapport 0.81 mg Al/ mg COD donne les meilleures efficacités pour les pH compris entre 6 – 8 pour la concentration de COD 2,5. Alors que pour un COD égale à 7,5 mg/l les meilleurs rendements sont obtenus avec un rapport de 0,54 mg Al/ mg COD dans la gamme de pH 6-8.

La dose optimale est obtenue au pH de coagulation égale à 6 avec un rapport de 0.81 mg Al/ mg COD (pour un COD=2,5 mg/l). Nous remarquons aussi pour ce même pH, que le rendement diminue avec l'augmentation du COD. On peut alors affirmer que la dose optimale de coagulant croît avec la teneur en matière organique, c'est ce qui a été déjà observé par GLASSER et EDZWALD [94].

Comme dans le cas de la SHS, une deuxième technique séparative des substances humiques floculées a été utilisée : la filtration sur membrane.

3.2.3. Efficacité d'élimination de la substance humique naturelle dans le filtrat

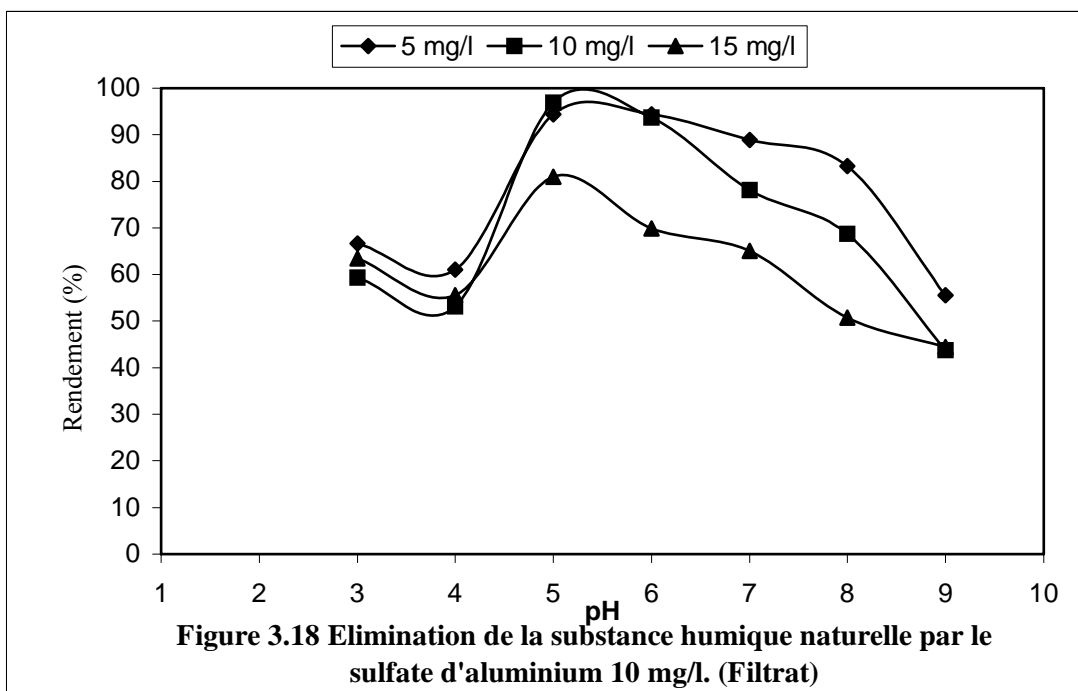
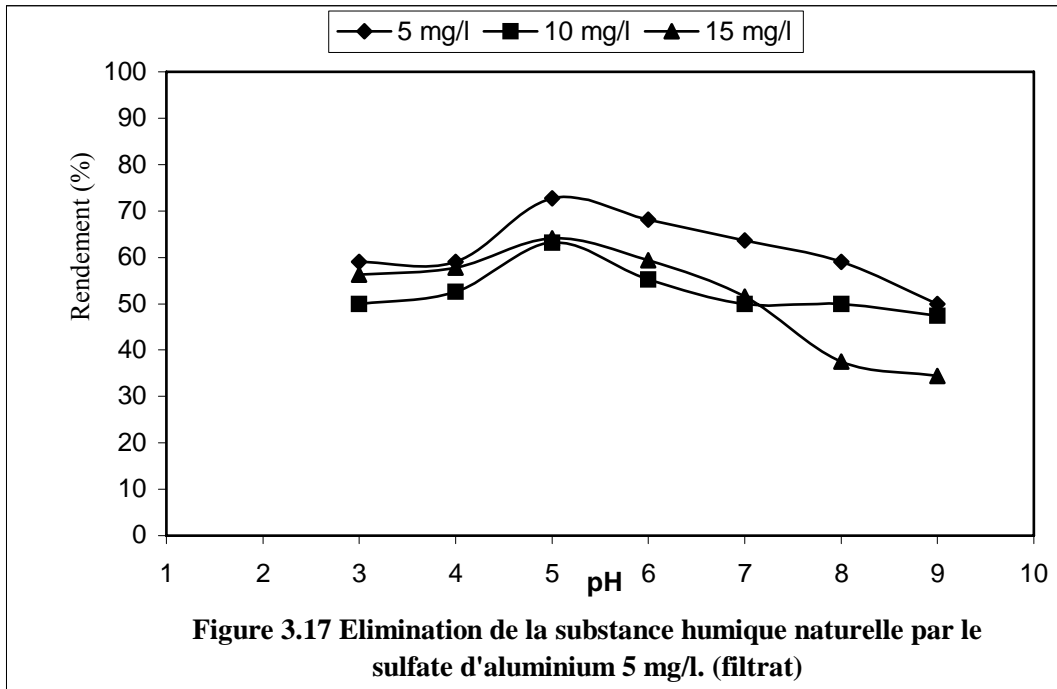
Les efficacités de l'élimination de la MON par filtration sur membrane de 0,45 µm pour les différentes concentrations étudiées sont résumées dans le tableau 3.14 :

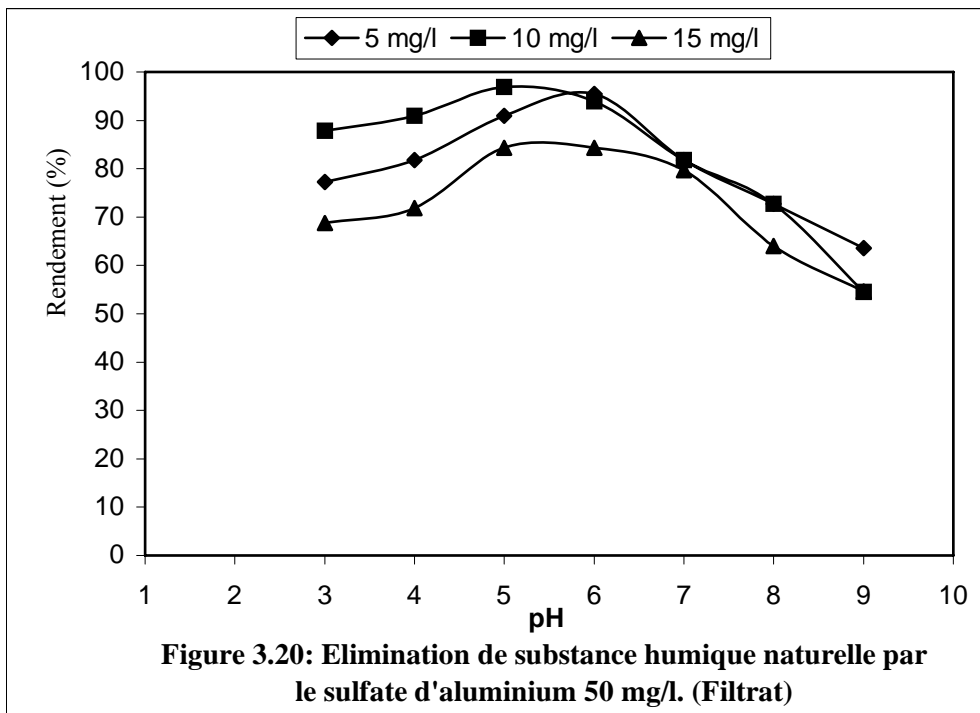
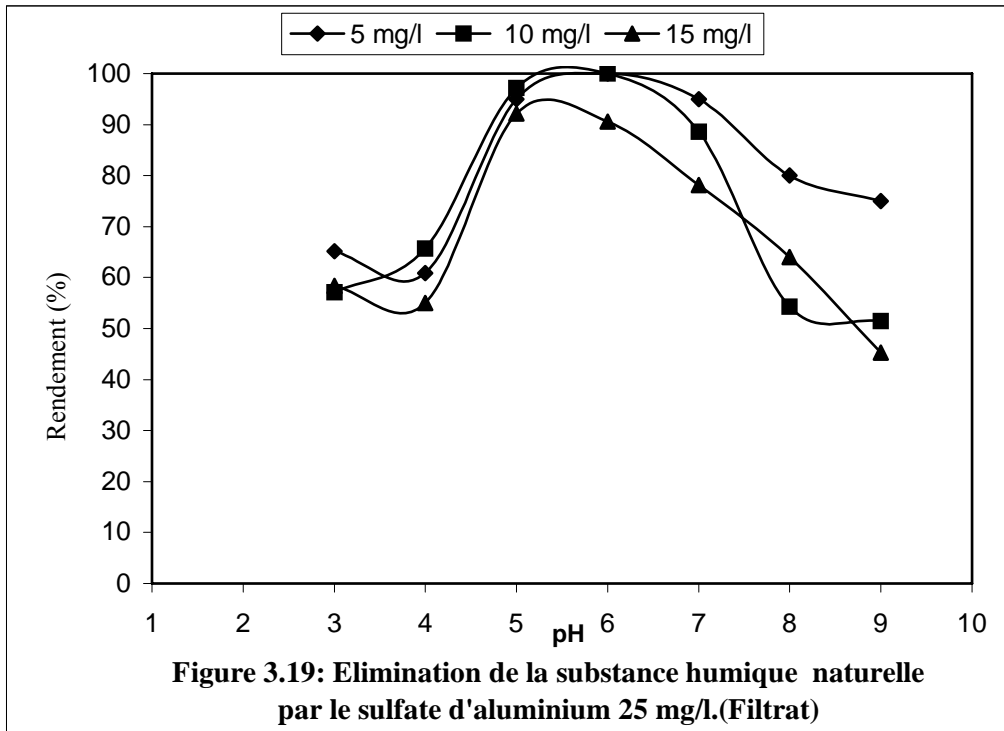
Tableau 3.14 : Efficacités obtenues en utilisant la filtration sur membrane (Alun ; MON et pH variables)

Alun (mg/l)	Concentration MON (mg/l)	pH						
		3	4	5	6	7	8	9
50	5	77,27	72,72	90,9	95,45	81.81	72.72	63.63
	10	87,87	90,9	93,93	96,6	81.81	72.72	<55
	15	68,75	71,87	84,37	84,37	79.68	64.06	<55
25	5	65,21	60,86	95	<u>100</u>	95	80	75
	10	<60	63,71	97,7	<u>100</u>	88,57	<55	<55
	15	<60	<60	92,18	90,62	78,12	<64,06	<45
10	5	66,66	61,61	94,4	94,4	88,88	83,33	<55
	10	<60	<60	96,87	93,75	78,12	68,75	<55
	15	63,49	<60	80,95	69,84	65 07	<55	<55
5	5	<60	<60	72,72	68,18	63,63	<60	<60

Les courbes expérimentales relatives aux rendements obtenus par mesure de l'absorbance du filtrat illustrées par les figures (3. 17, 18, 19 et 20) ont généralement des formes similaires avec celles des essais avec Jart- Test « surnageant » avec des efficacités meilleures pour la filtration sur membrane. Nous remarquons que les rendements diminuent aux pH alcalins et cela, quelle que soit la dose du coagulant utilisée.

La dose de 25 mg d'alun/l permet une élimination complète de la MON de concentration 5 mg/l à pH 6 aussi bien, par filtration que par décantation (figure 3. 15 et 3. 17) comme elle assure l'élimination de 100% de la MON de concentration 10 mg/l. On peut alors affirmer que cette dose de sulfate d'aluminium est optimale pour l'élimination de la MON à 5mg/l. Ainsi, pour l'élimination de la MON (généralement représentés par le carbone organique dissous), les pH optimaux communément reportés pour le sulfate d'aluminium sont pH 5 et 6 RANDTKE [96] in CHOW [30].





3.2.4. Elimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence de polymère synthétique

A l'instar des SHS, des essais en présence d'un polymère ont été réalisés sur la SHN en choisissant trois valeurs de pH acide, neutre et basique. Les concentrations de la MON et du coagulant sont maintenues constantes égales à 15 mg/l et 25 mg/l.

3.2.3.1 Elimination de la substance humique naturelle (surnageant)

• **Phenopol A321 (anionique)**

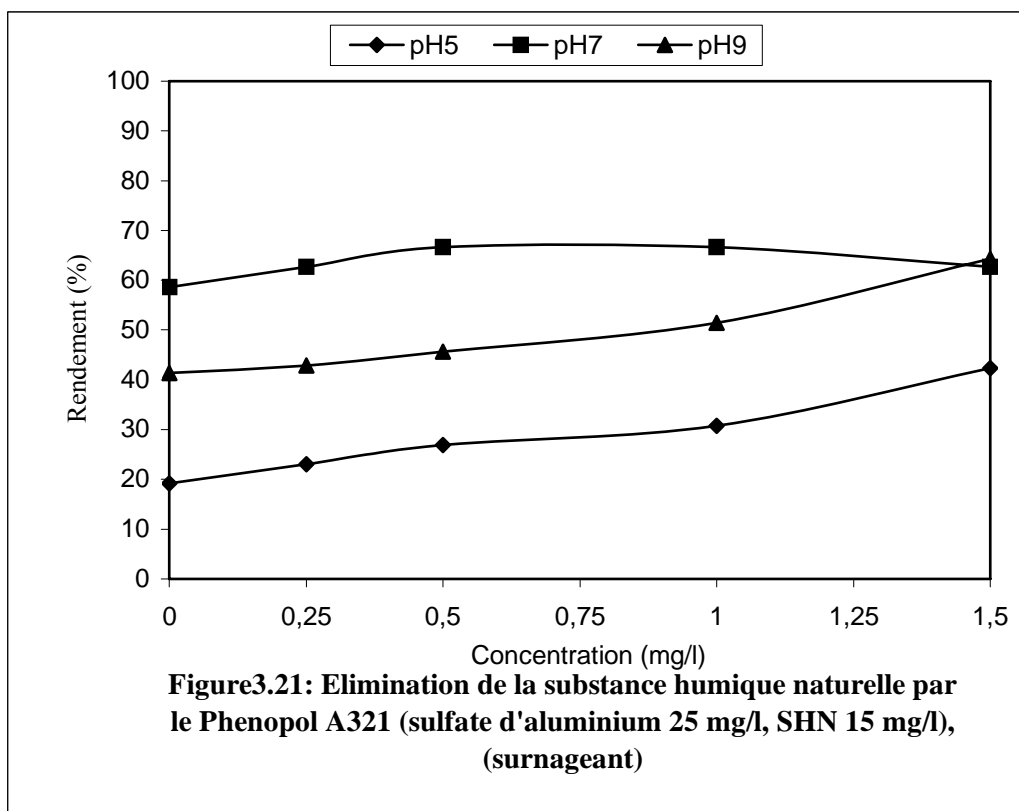
Les résultats expérimentaux des efficacités obtenues sur le surnageant sont résumés dans le tableau 3.15 :

Tableau 3.15 : Efficacités obtenues avec le Phenopol A321

R (%) pH	Phenopol A321				
	0	0,25	0,5	1	1,5
5	19,23	23,07	26,92	30,76	42,3
7	58,66	62,66	66,66	66,66	62,66
9	41,42	42,85	45,71	51,52	64,28

Les courbes expérimentales relatives aux rendements obtenus sont illustrées par la figure 3.21. Elles montrent que le gain réalisé par le polymère anionique en présence de l'alun à pH 5 et 9 est de l'ordre 23%, à la concentration 1,5 mg/l par rapport à l'absence totale du polymère dans la solution aqueuse.

En revanche, ce même gain d'efficacité est insignifiant (4%) quand le pH du milieu est neutre. Ce résultat confirme l'importance de la formation du Al(OH) qui constitue le moyen essentiel sur lequel s'adsorbe les molécules des substances humiques.



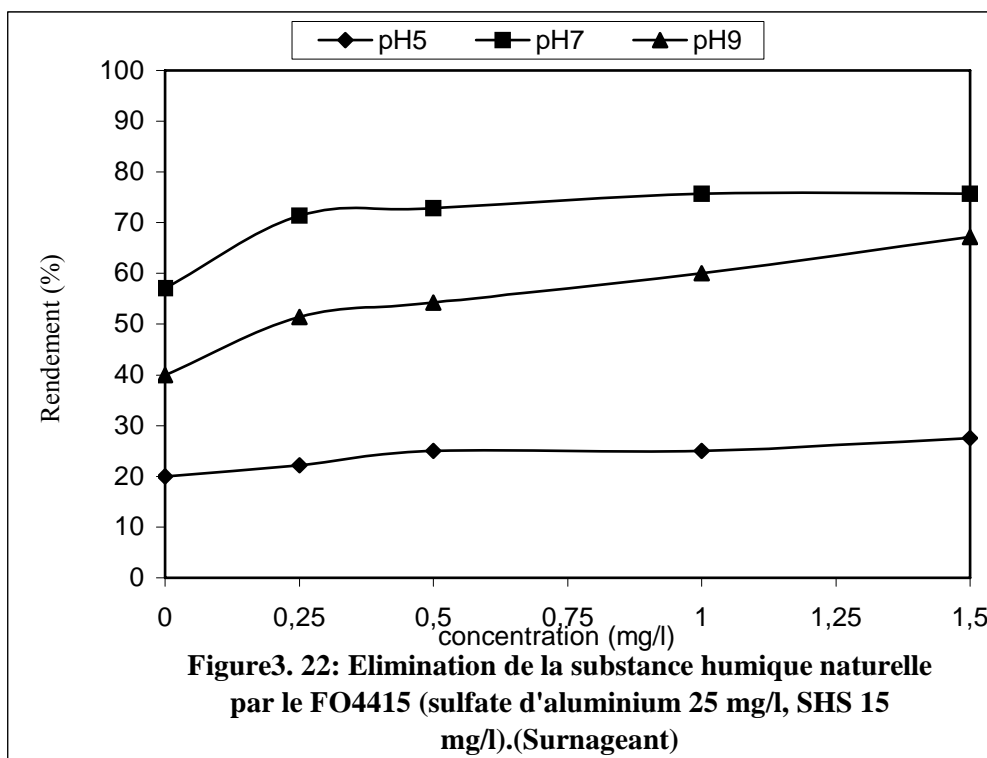
• **FO4415**

Les efficacités obtenues par ce polymère cationique sont illustrées dans le tableau 3. 16

Tableau III.16 : Efficacités obtenues avec le FO4415

R (%) pH	FO4415				
	0	0.25	0.5	1	1.5
5	20	22.5	25	25	27.5
7	57.15	71.42	72.85	75.72	75.72
9	40	51.42	54.28	60	67.14

La figure suivante (3.22), montre que l'ajout du polymère cationique au sulfate d'aluminium (25 mg/l) est sans effet à pH 5. En revanche, son utilisation au pH neutre et alcalin améliore légèrement la coagulation- floculation de la MON. A titre d'exemple, à pH 9, le rendement de l'élimination augmente de 27% environ par l'ajout de 1,5 mg/l du polymère.

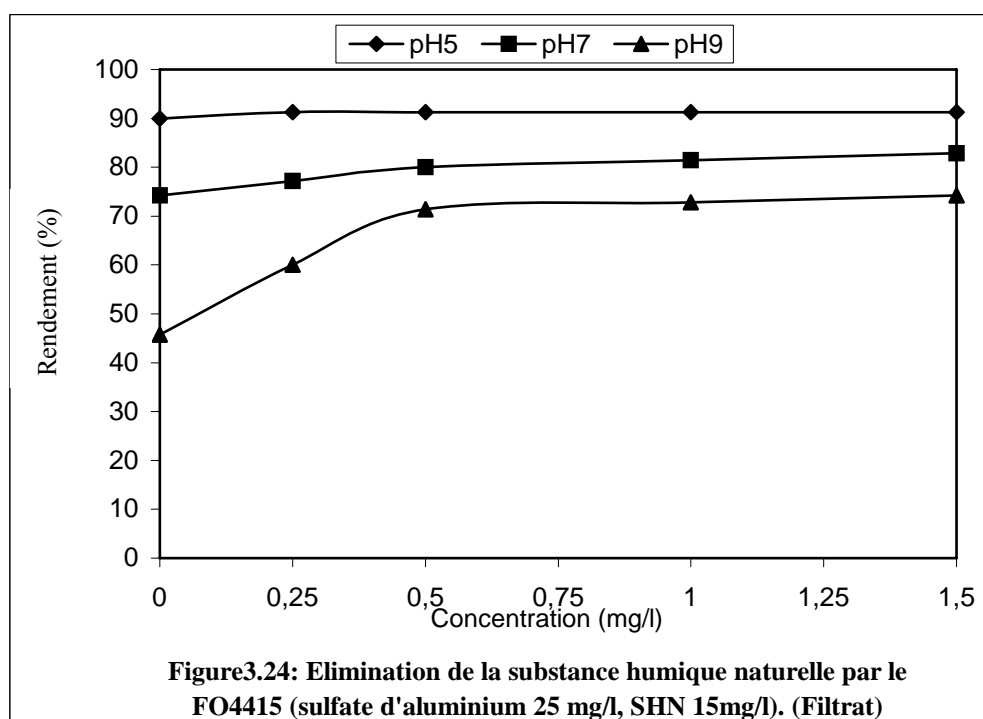
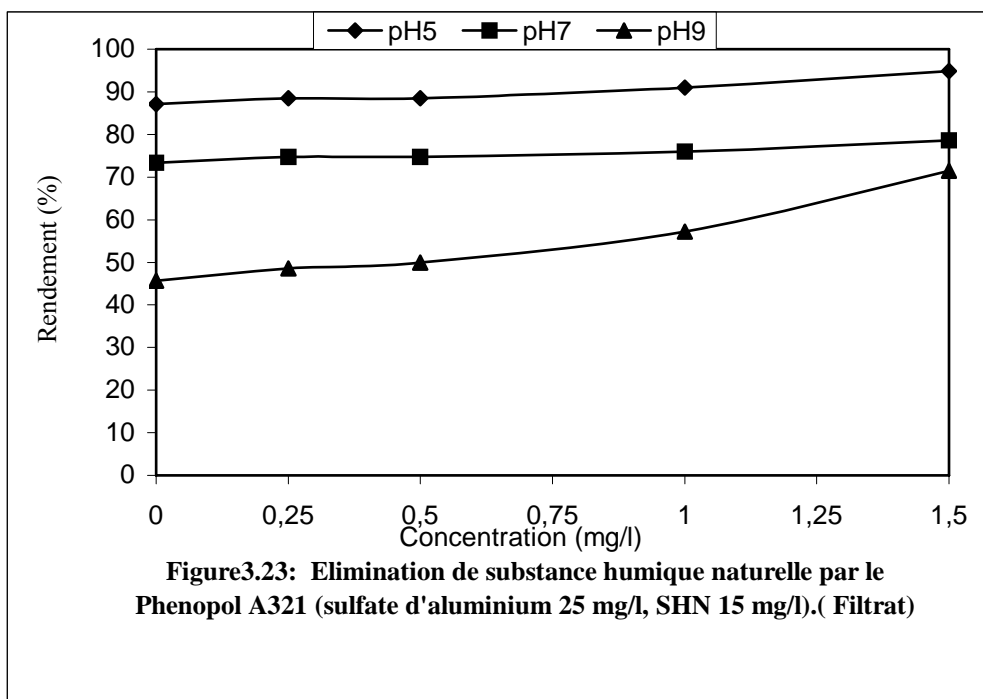


3.2.4.2 Elimination de la substance humique naturelle (filtrat)

Les rendements obtenus par mesure de l'absorbance du filtrat des échantillons traités par le phenopol A321 et le FO4415 représentés respectivement par les figures 3.23 et 3. 24, montrent que l'effet du polymère anionique est négligeable quand le pH est acide ou neutre. Alors que le polymère cationique à un effet positif au pH basique, l'efficacité de l'élimination de la MON est meilleure à partir de la concentration 0,5mg/l.

➤ *Discussion*

Contrairement à la substance humique synthétique, les deux polymères anioniques et cationiques semblent sans effet positif marquant sur l'élimination de cette substance humique riche en AF. Le fait que le phénopol A321 « anionique » n'améliore pas l'efficacité à pH 5, serait explicable par la composition de la MON dont la fraction en AF est plus importante 82% avec 5,4 méq/g de groupements fonctionnels carboxyliques. L'ionisation de ces derniers, à pH < 6 diminuent fortement et par conséquent, les charges négatives diminuent avec la baisse du pH. Cependant, les charges négatives apportées par le polymère seraient insuffisantes, on se retrouve alors dans le cas d'un excès de charges positives (alun) : une restabilisation de la suspension.



La couleur des solutions traitées à pH 7 et 9 avec la concentration 1,5 mg/l par des polymères en présence du sulfate d'aluminium à 25 mg/l deviennent claires, cela explique que **l'ajout du polymère permet d'éliminer principalement la couleur** : un surnageant

plus clair, ce résultat concorde avec les travaux de AIZAWA[68]. Cette élimination de la couleur est confirmée par la formation de macroflocs qui décantent rapidement.

En outre, le pH et la charge ionique du polymère, la nature de la matière humique est le troisième paramètre dont il faut tenir compte dans le cas d'une éventuelle utilisation du $Al_2(SO_4)_3$ et polymère.

Les résultats obtenus par mesure de l'absorbance du filtrat sont nettement meilleurs que ceux réalisés sur le surnageant. Néanmoins, l'effet du polymère anionique, est négligeable à pH 5, 7. Alors qu'au pH alcalin le FO4415 améliore sensiblement l'efficacité de la coagulation- floculation de cette matière organique à partir de la concentration 0,5 mg/l par rapport aux échantillons traités avec le sulfate d'aluminium seul.

3.2.5. Conclusion

A la lumière de l'étude de l'élimination de la SHN, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La substance humique naturelle (plus riche en AF) est plus difficile à coaguler.
- Les rendements faibles dans le surnageant sont toujours observés aux pH acides et sont dus principalement à la formation de complexes insolubles ou à une restabilisation de la solution à partir de certaines doses du coagulant.
- Le mécanisme de sweep- floculation est prédominant à pH 6- 7 avec une bonne élimination de cette substance humique par la formation de floccs décantables après 1 heure. Au pH alcalin, la coagulation – floculation de MON exige des doses plus élevées en coagulant, à cause de la déprotonation des groupements carboxyliques. Toutefois, les efficacités restent insatisfaisantes, comparées aux pH 6-7, en dépit des quantités injectées relativement importantes.
- Le pH optimal de l'élimination de cette substance humique est pH 6 avec une dose optimale égale à 0,81 mg Al/ mg COD, ce taux est fonction de la concentration du COD.
- Les rendements obtenus aux pH acides par mesure de l'absorbance du filtrat sont meilleurs que le surnageant. Les efficacités optimales sont obtenues à pH 5 et 6, ce qui nous amène à tirer une conclusion très importante de ces résultats : **l'utilisation de la filtration sur membrane de 0,45 µm peut nous induire en erreur dans l'identification de la zone optimale du pH qui est différente de celle obtenue avec le surnageant ; c'est**

la raison pour laquelle, les valeurs optimales des doses et pH devront être déterminées en tenant compte de la technique séparative qui suivra l'opération de coagulation- floculation.

- L'étude de l'ajout des polymères au sulfate d'aluminium a montré que leur effet est négligeable sur l'élimination de la SHN dans le surnageant. La nature de la substance humique est donc un paramètre très important à prendre en considération lors de l'utilisation des polymères. Les efficacités mesurées sur le filtrat ont montré que le polymère cationique améliore sensiblement l'élimination de la SHN aux pH alcalins à partir de la concentration 0,5 mg/l.

CONCLUSION

Cette étude expérimentale a été axée sur trois aspects d'intérêts scientifiques complémentaires :

- 1- L'extraction de substances humiques à partir d'un matériau naturel « une tourbe » et leur caractérisation. Une substance humique synthétique a été aussi caractérisée.
- 2- L'aptitude de ces deux substances à flocculer par le sulfate d'aluminium seul ou en présence d'un polymère organique (cationique ou anionique). La performance de la floculation a été évaluée par l'absorbance UV (254 nm) sur le surnageant et le filtrat.
- 3- L'étude comparative de la floculation de deux substances humiques.

Extraction et caractérisation

Les résultats expérimentaux obtenus permettent d'apporter quelques éléments de réponses :

- La substance humique naturelle est plus riche en acide fulvique (82%), possède une faible absorbance relative, le rapport UV/COD est de 0,02 et contient plus de groupements COO^- (5,4 méq/g).
- Quant à la substance humique synthétique, elle renferme (52%) d'acide humique et (48 %) AF, son absorbance relative est deux fois plus élevée (0,04) et contient moins de groupements carboxyliques (4,2 méq/g).

Cette composition différente des deux substances étudiées a été confirmée également par l'analyse spectrale « spectroscopie infrarouge ».

Aptitude des deux substances humiques à la floculation

Les efficacités obtenues permettent d'affirmer que :

- La substance humique naturelle est plus difficile à flocculer. A pH 6, le rendement est optimal avec un taux de traitement de 0,81 mg Al/ mg COD dans le surnageant. A pH 5 et 6 les rendements sont élevés par filtration sur membrane ; alors que l'effet de la présence des polymères organiques paraît négligeable.
- Les résultats relatifs à la substance humique synthétique nous autorisent de conclure qu'elle est efficacement éliminée par le sulfate d'aluminium. A pH 6, la gamme du taux de traitement 0,54 – 0,81 mg Al/ mg COD donne une bonne efficacité d'élimination dans le surnageant. Aussi, la présence du polymère cationique est efficace au pH alcalin. Sur toute la gamme

du pH les rendements sont élevés par la filtration sur membrane ; mais l'effet de l'ajout des polymères organiques est négligeable.

Par ailleurs, les mécanismes de coagulation-floculation sont fortement influencés par le pH du milieu :

Aux pH acides ($\text{pH} \leq 5$), le mécanisme de neutralisation de charges prédomine et n'assure qu'une faible élimination de ces substances humiques.

A pH 6-7, le mécanisme de l'entraînement est très efficace du fait que le précipité d'hydroxyde est amplement présent dans cette zone de pH.

Influence de la méthode de séparation

Aussi, les méthodes de séparation des floes de la phase aqueuse (décantation et filtration) affectent significativement la performance de la floculation des substances humiques. En effet, la séparation par membrane augmente l'efficacité, c'est ce qui explique l'écart important entre le surnageant et le filtrat. Toutefois, ce résultat peut induire en erreur dans l'identification de la zone optimale du pH qui est différente de celle obtenue avec le surnageant.

Etude comparative entre les deux substances humiques

L'étude comparative entre les deux substances humiques étudiées permet d'affirmer aussi que :

- Le taux de traitement optimal varie en fonction de la nature et la composition de la substance humique ;
- Les doses optimales du coagulant (sulfate d'aluminium) sont différentes ;
- La substance humique synthétique est beaucoup mieux éliminée par la filtration sur membrane comparativement à la substance humique naturelle ;
- La nature de la substance humique est un paramètre important à prendre en compte dans le cas de l'ajout des polymères organiques à l'alun si la coagulation-floculation est suivie d'une décantation.

En conséquence, l'aptitude de ces deux substances humiques à flocculer est différente ; ce qui nous autorise à affirmer que l'utilisation des substances humiques, d'origine synthétique, pour déterminer les conditions optimales de l'élimination de la matière organique naturelle des eaux, peut conduire, dans certains cas, à des erreurs de

quantification de ces conditions optimales surtout si la composition de la substance humique naturelle présente dans l'eau est différente.

Dans le cas où la séparation de la substance humique est réalisée par filtration sur membrane l'addition d'un polymère organique à l'alun ne semble pas nécessaire.

Enfin, il serait souhaitable d'étudier l'effet de l'élimination d'autres substances humiques naturelles d'origine terrestre extraite de différents sols ou différentes eaux de surface et mesurer la concentration du résiduel d' Al^{3+} . Il est aussi intéressant de tester l'efficacité d'autres procédés telles que la filtration contact et l'ultrafiltration.

APPENDICE 1

Tableau .1 : Résultats de l'analyse de la fonction carboxyle de la substance humique synthétique

Volume (NaOH) ml	pH	Volume (NaOH) ml	pH
0	3.0	3.2	10.6 1
0.5	3.38	3.5	10.8 8
1.0	3.78	3.7	11.0
1.5	5.10	4.0	11.2
1.7	5.72	4.5	11.3 7
2.0	6.75	5.0	11.5 2
2.1	8.0	5.5	11.6 2
2.3	8.15	6.0	11.8
2.4	8.68	7.0	11.8 2
2.5	9.0	8.0	11.9
2.7	9.85	9.0	11.9 8
3.0	10.3 4	10.0	12.0 1

Tableau. 2: Résultats de l'analyse de la fonction carboxyle de la substance humique naturelle

Volume (NaOH) ml	pH	Volume (NaOH) ml	pH
0	3.0	4.0	10.8
0.5	3.35	4.5	11.1
1.0	3.8	5.0	11.17
1.5	5.4	5.5	11.43
1.7	5.85	6.0	11.5
2.0	6.37	6.5	11.58
2.25	6.95	7.0	11.67
2.7	8.0	7.5	11.72
2.8	9.15	8.0	11.78
3.0	10.0	8.5	11.87
3.2	10.1	9.0	11.87
3.5	10.4	9.5	11.91
3.7	10.57	10.0	11.95

APPENDICE 2

Tableau .1 : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5mg/l)

Le rendement (%) = $\frac{UV_{initial} - UV_{final}}{UV_{initial}} \times 100$; pH_(Solution mère) =8,40; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =25mg/l

UV_{initial}

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,07	ABS	0,021	0,048	2,95	Absence de floccs
		R(%)	70,0	31,42		
4	0,07	ABS	0,018	0,045	3,81	Absence de floccs
		R(%)	74,28	35,71		
5	0,113	ABS	0,004	0,065	4,95	Floccs très fins, légère décantation
		R(%)	96,46	42,47		
6	0,101	ABS	0,002	0,030	5,90	Floccs décantables en 1heure
		R(%)	98,01	70,29		
7	0,101	ABS	0,003	0,030	6,70	Floccs décantables en 1heure
		R(%)	97,02	70,29		
8	0,101	ABS	0,007	0,031	7,25	Floccs décantables en 1heure
		R(%)	93,06	69,30		
9	0,101	ABS	0,023	0,052	8,70	Floccs de taille moyenne décantables en 1heure
		R(%)	77,22	48,51		

Tableau 2. : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10mg/l)

pH_(Solution mère) =8,50; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =25mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,201	ABS	0,043	0,190	3,04	Absence de floccs
		R(%)	79,62	9,9		
4	0,193	ABS	0,025	0,178	3,85	Absence de floccs

		R(%)	88,15	15,63		
5	0,183	ABS	0,012	0,107	4,90	Présence de floccs fins déccantent légèrèment
		R(%)	93,44	41,53		
6	0,183	ABS	0,006	0,105	6	Floccs marron clair déccantables
		R(%)	96,72	42,62		
7	0,211	ABS	0,041	0,134	6,80	Floccs plus petits, déccantent légèrèment
		R(%)	80,56	36,49		
8	0,211	ABS	0,034	0,147	7,40	Floccs plus petits, déccantent légèrèment
		R(%)	83,88	30,33		
9	0,211	ABS	0,068	0,152	8,75	Floccs plus petits, déccantent légèrèment
		R(%)	67,77	27,96		

Tableau 3 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15mg/l)

pH_(Solution mère) =8,50; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =25mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,286	ABS	0,085	0,250	3,04	Absence de floccs
		R(%)	70,27	12,58		
4	0,286	ABS	0,073	0,255	3,75	Absence de floccs
		R(%)	74,47	10,83		
5	0,286	ABS	0,02	0,171	4,9	Microfloccs non déccantables
		R(%)	93,0	40,20		
6	0,286	ABS	0,015	0,170	6,0	Floccs visibles très denses non déccantables
		R(%)	94,47	40,55		
7	0,330	ABS	0,052	0,205	6,7	Floccs visibles très denses non déccantables
		R(%)	84,24	37,87		
8	0,340	ABS	0,087	0,297	7,9	Floccs plus petits non déccantables
		R(%)	74,41	12,64		
9	0,305	ABS	0,106	0,297	8,7	Floccs plus petits non déccantables
		R(%)	65,24	2,62		

Tableau 4. : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5mg/l)

pH_(Solution mère) =8,20; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =50mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,097	ABS	0,007	0,078	3,07	Absence de floccs
		R(%)	92,78	19,58		
4	0,097	ABS	0,006	0,067	4,80	Absence de floccs
		R(%)	93,81	30,92		
5	0,097	ABS	0,003	0,078	4,78	Absence de floccs
		R(%)	96,90	19,58		
6	0,097	ABS	0,001	0,008	5,85	Floccs décantables
		R(%)	98,96	91,75		
7	0,097	ABS	0,001	0,007	6,56	Floccs décantables
		R(%)	98,96	92,78		
8	0,097	ABS	0,001	0,022	6,80	Floccs décantables
		R(%)	98,96	77,31		
9	0,110	ABS	0,034	0,035	8,08	Floccs décantables
		R(%)	69,09	68,18		

Tableau 5 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10 mg/l)

$pH_{(Solution\ mère)} = 8$; [C] ($Al_2(SO_4)_3$) = 50mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,216	ABS	0,05	0,174	2,94	Absence de floccs
		R(%)	76,85	19,44		
4	0,215	ABS	0,029	0,160	3,70	Absence de floccs
		R(%)	85,85	25,58		
5	0,224	ABS	0,019	0,285	5,05	Absence de floccs
		R(%)	91,51	17,41		
6	0,205	ABS	0,009	0,040	5,80	Floccs décantables
		R(%)	95,60	80,48		
7	0,205	ABS	0,019	0,041	6,55	Floccs décantables
		R(%)	90,73	80,0		
8	0,205	ABS	0,029	0,049	6,95	Floccs décantables
		R(%)	85,85	76,09		
9	0,205	ABS	0,060	0,073	7,9	Floccs décantables
		R(%)	70,73	64,39		

Tableau 6 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15 mg/l)

$pH_{(Solution\ mère)} = 7,95$; [C] ($Al_2(SO_4)_3$) = 50mg/l

pH	UV(solution		Filtrat	Surnageant	pH	Observations
----	-------------	--	---------	------------	----	--------------

	mère)				(surnageant)	
3	0,298	ABS	0,051	0,239	3,09	Absence de floccs
		R(%)	82,88	19,79		
4	0,310	ABS	0,051	0,220	3,80	Absence de floccs
		R(%)	83,54	26,17		
5	0,321	ABS	0,015	0,275	4,98	Absence de floccs
		R(%)	95,32	14,33		
6	0,309	ABS	0,014	0,081	5,80	Floccs décantables
		R(%)	95,46	73,82		
7	0,309	ABS	0,023	0,080	6,38	Floccs décantables
		R(%)	92,55	74,75		
8	0,309	ABS	0,149	0,079	7,0	Floccs décantables
		R(%)	51,77	73,48		
9	0,309	ABS	0,162	0,123	7,85	Floccs plus petits. Plus lente décantation
		R(%)	47,57	61,0		

Tableau 7 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5 mg/l)

$pH_{(Solution\ mère)} = 8,4$; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =100mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,109	ABS	0,014	0,081	3,06	Absence de floccs
		R(%)	87,7	25,68		
4	0,095	ABS	0,011	0,065	3,92	Absence de floccs
		R(%)	89,71	31,57		
5	0,099	ABS	0,005	0,080	4,05	Absence de floccs
		R(%)	94,44	19,19		
6	0,101	ABS	0,009	0,01	5,70	Bonne décantation des floccs
		R(%)	91,08	90,0		
7	0,107	ABS	0,011	0,02	6,25	Bonne décantation des floccs
		R(%)	89,71	81,30		
8	0,108	ABS	0,014	0,021	6,50	Bonne décantation des floccs
		R(%)	87,03	80,55		
9	0,107	ABS	0,014	0,021	7,0	Bonne décantation des floccs
		R(%)	86,91	80,37		

Tableau 8 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10 mg/l)

$pH_{(Solution\ mère)} = 8,5$; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =100mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,170	ABS	0,022	0,140	3,05	Absence de floccs
		R(%)	0,129	0,823		
4	0,170	ABS	0,025	0,125	3,85	Absence de floccs
		R(%)	85,21	26,47		
5	0,170	ABS	0,002	0,140	4,0	Absence de floccs
		R(%)	97,77	17,64		
6	0,170	ABS	0,020	0,037	5,70	Bonne décantation des floccs
		R(%)	88,23	79,41		
7	0,170	ABS	0,021	0,039	6,30	Bonne décantation des floccs
		R(%)	87,64	77		
8	0,170	ABS	0,022	0,039	6,70	Bonne décantation des floccs
		R(%)	87,05	77		
9	0,170	ABS	0,023	0,04	7,30	Bonne décantation des floccs
		R(%)	86,47	76,47		

Tableau 9 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15 mg/l)

pH_(Solution mère) =8,6 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =100mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,333	ABS	0,055	0,273	3,07	Absence de floccs
		R(%)	83,48	18,01		
4	0,320	ABS	0,062	0,230	3,90	Absence de floccs
		R(%)	81,09	28,12		
5	0,322	ABS	0,026	0,273	4,10	Absence de floccs
		R(%)	91,92	15,21		
6	0,331	ABS	0,024	0,070	5,70	Bonne décantation des floccs
		R(%)	92,74	78,65		
7	0,328	ABS	0,034	0,070	6,25	Bonne décantation des floccs
		R(%)	89,63	78,65		
8	0,318	ABS	0,032	0,074	6,50	Bonne décantation des floccs
		R(%)	89,93	76,72		
9	0,318	ABS	0,035	0,075	7,0	Bonne décantation des floccs
		R(%)	88,89	76,41		

Tableau 10 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5 mg/l)

pH_(Solution mère) =8,48 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =150mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,087	ABS	0,008	0,059	3,01	Absence de floccs
		R(%)	90,8	32,18		
4	0,087	ABS	0,005	0,053	3,81	Absence de floccs
		R(%)	95,25	39,08		
5	0,087	ABS	0,002	0,070	4,20	Absence de floccs
		R(%)	97,7	19,54		
6	0,087	ABS	0,002	0,002	5,41	Bonne décantation des floccs
		R(%)	97,7	97,7		
7	0,087	ABS	0,006	0,004	5,85	Bonne décantation des floccs
		R(%)	93,10	95,41		
8	0,087	ABS	0,007	0,006	6,08	Bonne décantation des floccs
		R(%)	91,95	93,1		
9	0,087	ABS	0,008	0,007	6,50	Bonne décantation des floccs
		R(%)	90,8	91,95		

Tableau 11 .: Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10mg/l)

$pH_{(Solution\ mère)} = 8,35$; $[C] (Al_2 (SO_4)_3) = 150mg/l$

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,191	ABS	0,021	0,125	2,90	Floccs très fins , ne décantent pas
		R(%)	89,0	34,55		
4	0,191	ABS	0,016	0,114	3,85	Floccs très fins , ne décantent pas
		R(%)	91,62	40,31		
5	0,191	ABS	0,005	0,168	4,05	Absence de floccs
		R(%)	97,38	26,70		
6	0,191	ABS	0,006	0,009	5,26	Floccs décantables en une heure
		R(%)	96,85	95,28		
7	0,191	ABS	0,008	0,01	5,95	Floccs décantables en une heure
		R(%)	95,81	94,76		
8	0,191	ABS	0,013	0,01	6,25	Floccs décantables en une heure
		R(%)	93,19	94,76		
9	0,191	ABS	0,014	0,040	6,70	Floccs décantables en une heure
		R(%)	92,67	79,05		

Tableau 12 .: Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15mg/l)

pH_(Solution mère) =8,40 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =150mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,322	ABS	0,054	0,206	2,95	Flocs très fins , ne décantent pas
		R(%)	83,22	36,02		
4	0,322	ABS	0,046	0,189	3,76	Flocs très fins , ne décantent pas
		R(%)	85,71	41,30		
5	0,322	ABS	0,018	0,25	3,68	Absence de flocs
		R(%)	94,40	22,36		
6	0,322	ABS	0,007	0,050	5,16	Flocs décantables en une heure
		R(%)	97,82	84,47		
7	0,322	ABS	0,012	0,025	6,11	Flocs décantables en une heure
		R(%)	96,27	92,23		
8	0,315	ABS	0,019	0,043	6,33	Flocs décantables en une heure
		R(%)	93,96	86,34		
9	0,308	ABS	0,026	0,055	6,69	Flocs décantables en une heure
		R(%)	91,55	82,14		

Tableau 13. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5mg/l)

pH_(Solution mère) =8,50 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃) =5mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,022	ABS	0,009	0,013	2,82	Absence de flocs
		R(%)	59,09	40,90		
4	0,022	ABS	0,009	0,014	3,93	Absence de flocs
		R(%)	59,09	36,36		
5	0,022	ABS	0,006	0,015	4,85	Absence de flocs
		R(%)	72,72	31,81		
6	0,022	ABS	0,007	0,014	5,90	Absence de flocs
		R(%)	68,18	36,36		
7	0,022	ABS	0,008	0,015	6,92	Absence de flocs
		R(%)	63,63	31,81		
8	0,022	ABS	0,009	0,017	7,70	Absence de flocs
		R(%)	59,09	22,72		
9	0,022	ABS	0,01	0,018	8,70	Absence de flocs
		R(%)	50	18,18		

Tableau 14 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10mg/l)

pH_(Solution mère) =8,47 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =5mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,038	ABS	0,019	0,030	2,99	Absence de floccs
		R(%)	50	21,05		
4	0,038	ABS	0,018	0,031	3,83	Absence de floccs
		R(%)	52,63	18,42		
5	0,038	ABS	0,018	0,033	4,85	Absence de floccs
		R(%)	63,15	15,15		
6	0,038	ABS	0,017	0,031	5,91	Absence de floccs
		R(%)	55,26	18,42		
7	0,038	ABS	0,019	0,033	6,92	Absence de floccs
		R(%)	50	13,15		
8	0,038	ABS	0,019	0,033	7,90	Absence de floccs
		R(%)	50	13,15		
9	0,038	ABS	0,020	0,035	8,70	Absence de floccs
		R(%)	47,36	5,26		

Tableau 15. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15mg/l)

pH_(Solution mère) =8,50 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =5mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,064	ABS	0,028	0,053	2,99	Absence de floccs
		R(%)	56,25	17,18		
4	0,064	ABS	0,027	0,054	4,0	Absence de floccs
		R(%)	57,81	15,62		
5	0,064	ABS	0,023	0,054	4,95	Absence de floccs
		R(%)	64,06	15,62		
6	0,064	ABS	0,026	0,053	6,1	Absence de floccs
		R(%)	59,37	17,18		
7	0,064	ABS	0,031	0,057	7,15	Absence de floccs
		R(%)	51,56	10,93		
8	0,064	ABS	0,040	0,058	7,95	Absence de floccs
		R(%)	37,5	9,37		
9	0,064	ABS	0,042	0,062	8,92	Absence de floccs
		R(%)	34,37	3,12		

Tableau 16. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5mg/l)

pH_(Solution mère) =8,60 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =25mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,023	ABS	0,008	0,013	3,02	Absence de floccs
		R(%)	65,21	43,47		
4	0,023	ABS	0,009	0,014	3,90	Absence de floccs
		R(%)	60,86	39,13		
5	0,023	ABS	0,001	0,018	4,80	Absence de floccs
		R(%)	95	21,73		
6	0,020	ABS	0	0	5,78	Floccs décantables en une heure
		R(%)	100	100		
7	0,020	ABS	0,001	0,002	6,70	Floccs décantables en une heure
		R(%)	95	90		
8	0,020	ABS	0,004	0,002	7,39	floccs décantables en une heure
		R(%)	80	90		
9	0,020	ABS	0,005	0,005	8,50	Floccs décantables en une heure
		R(%)	75	75		

Tableau 17. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10mg/l)

pH_(Solution mère) =8,70 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =25mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,035	ABS	0,015	0,028	3,04	Absence de floccs
		R(%)	57,14	20		
4	0,035	ABS	0,012	0,026	3,88	Absence de floccs
		R(%)	65,71	28,57		
5	0,035	ABS	0,001	0,028	4,90	Absence de floccs
		R(%)	97,7	20		
6	0,035	ABS	0	0,005	5,92	Floccs décantables en une heure
		R(%)	100	85,71		
7	0,035	ABS	0,004	0,009	6,75	Floccs décantables en une heure
		R(%)	88,57	74,28		
8	0,035	ABS	0,016	0,012	7,30	floccs décantables en une heure
		R(%)	54,28	65,71		
9	0,035	ABS	0,017	65,71	8,55	Floccs décantables en une heure
		R(%)	51,42	57,14		

Tableau 18. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15mg/l)

pH_(Solution mère) =8,95 ; [C] (Al₂(SO₄)₃)=25mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,060	ABS	0,025	0,040	3,90	Absence de floccs
		R(%)	58,33	33,33		
4	0,060	ABS	0,027	0,042	3,78	Absence de floccs
		R(%)	55	30		
5	0,064	ABS	0,005	0,05	4,63	Absence de floccs
		R(%)	92,18	21,87		
6	0,064	ABS	0,006	0,025	5,84	Floccs décantables en une heure
		R(%)	90,62	60,93		
7	0,064	ABS	0,014	0,027	6,82	Floccs décantables en une heure
		R(%)	78,12	57,81		
8	0,064	ABS	0,023	0,031	7,37	floccs décantables en une heure
		R(%)	64,06	51,56		
9	0,064	ABS	0,035	0,038	8,70	Floccs décantables en une heure
		R(%)	45,30	40,62		

Tableau 19. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=5mg/l)

pH_(Solution mère) =8,40 ; [C] (Al₂(SO₄)₃)=50mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,022	ABS	0,005	0,015	3,90	Absence de floccs
		R(%)	77,27	31,81		
4	0,022	ABS	0,006	0,016	3,80	Absence de floccs
		R(%)	72,72	27,27		
5	0,022	ABS	0,002	0,017	4,20	Absence de floccs
		R(%)	90,9	22,72		
6	0,022	ABS	0,001	0,002	5,67	Floccs décantables en une heure
		R(%)	95,45	90,9		
7	0,022	ABS	0,004	0,006	6,58	Floccs décantables en une heure
		R(%)	81,81	72,72		
8	0,022	ABS	0,006	0,008	7,01	floccs décantables en une heure
		R(%)	72,72	63,63		
9	0,022	ABS	0,008	0,008	7,58	Floccs décantables en une heure
		R(%)	63,63	63,63		

Tableau 20. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=10mg/l)

pH_(Solution mère) =8,62 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =50mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,33	ABS	0,004	0,020	2,99	Absence de floccs
		R(%)	87,87	36,36		
4	0,033	ABS	0,003	0,022	3,84	Absence de floccs
		R(%)	90,90	33,33		
5	0,033	ABS	0,002	0,028	4,50	Absence de floccs
		R(%)	93,93	24,24		
6	0,033	ABS	0,001	0,003	5,77	Floccs décantables en une heure
		R(%)	96,96	90,90		
7	0,033	ABS	0,006	0,009	6,63	Floccs décantables en une heure
		R(%)	81,81	72,72		
8	0,033	ABS	0,009	0,010	6,82	floccs décantables en une heure
		R(%)	72,72	69,69		
9	0,033	ABS	0,015	0,011	7,75	Floccs décantables en une heure
		R(%)	54,54	66,66		

Tableau 21 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium ([C]_{SH}=15mg/l)

pH_(Solution mère) =8,75 ; [C] (Al₂ (SO₄)₃ =50mg/l

pH	UV(solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
3	0,064	ABS	0,020	0,037	2,98	Absence de floccs
		R(%)	68,75	42,18		
4	0,064	ABS	0,022	0,036	3,90	Absence de floccs
		R(%)	71,87	43,75		
5	0,064	ABS	0,010	0,048	4,50	Absence de floccs
		R(%)	84,37	25		
6	0,064	ABS	0,01	0,008	5,34	Floccs décantables en une heure
		R(%)	84,37	87,5		
7	0,064	ABS	0,013	0,015	6,58	Floccs décantables en une heure
		R(%)	79,68	76,56		
8	0,064	ABS	0,023	0,018	6,92	floccs décantables en une heure
		R(%)	64,06	71,87		
9	0,064	ABS	0,029	0,026	7,20	Floccs décantables en une heure
		R(%)	54,68	59,37		

APPENDICE 3

Tableau 1 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321.

$pH_{(Solution\ mère)} = 5$; $[C]_{SHS} = 15\text{mg/l}$; $[C] (Al_2 (SO_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnagean t	pH (surnageant)	Observation s
0	0,306	ABS	0,021	0,18	4,35	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	93,13	41,17		
0,25	0,306	ABS	0,021	0,135	4,93	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	93,13	55,88		
0,5	0,306	ABS	0,019	0,115	4,90	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	93,79	62,41		
1,0	0,306	ABS	0,019	0,102	4,96	La décantation est meilleure qu'à 1 et 2 mg/l
		R(%)	93,79	66,66		
1,5	0,306	ABS	0,021	0,071	4,86	Flocs

		R(%)	93,13	76,80		décantables en une heure
--	--	------	-------	-------	--	--------------------------

Tableau 2 : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321.

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 7$; $[\text{C}]_{\text{SHS}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant t	pH (surnageant)	Observations
0	0,328	ABS	0,05	0,18	6,72	Présence de floccs qui décantent lentement
		R(%)	84,75	48,17		
0,25	0,328	ABS	0,043	0,145	6,90	Présence de floccs qui décantent lentement
		R(%)	86,88	55,79		
0,5	0,328	ABS	0,042	0,178	7,0	Présence de floccs qui décantent lentement
		R(%)	87,19	45,73		
1,0	0,328	ABS	0,042	0,178	6,80	Présence de floccs qui décantent lentement
		R(%)	87,19	45,73		
1,5	0,328	ABS	0,041	0,176	6,70	Présence de floccs qui décantent lentement
		R(%)	87,50	46,34		

Tableau 3 : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321.

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 9$; $[\text{C}]_{\text{SHS}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant t	pH (surnageant)	Observations
0	0,328	ABS	0,116	0,318	8,0	Floccs fins ne décantent pas
		R(%)	64,63	3,04		
0,25	0,328	ABS	0,092	0,249	8,0	Floccs fins ne décantent pas
		R(%)	71,95	24,08		
0,5	0,328	ABS	0,094	0,280	8,25	Floccs fins ne décantent pas
		R(%)	71,34	14,63		

1,0	0,328	ABS	0,102	0,285	8,37	Flocs fins ne décantent pas
		R(%)	68,9	13,10		
1,5	0,328	ABS	0,111	0,29	8,50	Flocs fins ne décantent pas
		R(%)	66,15	11,58		

Tableau 4 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du F O4415 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 5$; $[\text{C}]_{\text{SHS}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnagean t	pH (surnageant)	Observation s
0	0,321	ABS	0,010	0,188	4,74	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	96,88	41,43		
0,25	0,321	ABS	0,012	0,113	4,70	Décantation meilleure qu'à zéro polymère
		R(%)	96,26	64,79		
0,5	0,321	ABS	0,011	0,120	4,72	Décantation meilleure qu'à zéro polymère
		R(%)	96,57	62,61		
1,0	0,321	ABS	0,010	0,124	4,71	Décantation meilleure qu'à zéro polymère
		R(%)	96,88	61,37		
1,5	0,321	ABS	0,011	0,157	4,81	Décantation plus lente qu'à 0,25 mg/l de polymère
		R(%)	96,57	51,09		

Tableau 5 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du F O4415 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 7$; $[\text{C}]_{\text{SHS}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnagean t	pH (surnageant)	Observation s
0	0,333	ABS	0,060	0,185	6,70	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	81,98	44,44		
0,25	0,333	ABS	0,043	0,153	6,70	Flocs fins. Lente décantation
		R(%)	87,08	54,05		

0,5	0,333	ABS	0,043	0,092	6,65	Macroflocs ; bonne décantation
		R(%)	87,08	72,37		
1,0	0,333	ABS	0,043	0,091	6,67	Macroflocs ; bonne décantation
		R(%)	87,08	72,67		
1,5	0,333	ABS	0,041	0,090	6,67	Macroflocs ; bonne décantation
		R(%)	87,68	72,97		

Tableau 6 . : Résultats de l'élimination de la substance humique synthétique par le sulfate d'aluminium en présence du F O4415 .

$pH_{(Solution\ mère)}=9$; $[C]_{SHS}=15mg/l$; $[C] (Al_2 (SO_4)_3)=25mg/l$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnagean t	pH (surnagean t)	Observations
0	0,333	ABS	0,120	0,320	6,70	Flocs fins. Ne décantent pas
		R(%)	63,96	3,90		
0,25	0,333	ABS	0,087	0,220	6,70	Flocs fins.Très lente décantation
		R(%)	73,87	34,0		
0,5	0,333	ABS	0,087	0,119	6,65	Bonne décantation
		R(%)	73,87	64,26		
1,0	0,333	ABS	0,086	0,116	6,67	La taille des floccs est d'environ 1mm
		R(%)	74,17	65,16		
1,5	0,333	ABS	0,079	0,111	6,67	Flocs marron, leur taille est de 2 à 3 mm. Il un changement de phase du dissout au solide
		R(%)	75,38	65,42		

Tableau 7 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321 .

$pH_{(Solution\ mère)}=5$; $[C]_{SHS}=15mg/l$; $[C] (Al_2 (SO_4)_3)=25mg/l$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnagean t	pH (surnageant)	Observations
0	0,078	ABS	0,01	0,063	4,77	Absence deflocs
		R(%)	87,17	19,23		
0,25	0,078	ABS	0,009	0,060	4,75	Flocs fins. Ne décantent pas
		R(%)	88,46	23,07		
0,5	0,078	ABS	0,009	0,057	4,70	Flocs fins. Ne décantent pas
		R(%)	88,46	26,92		

1,0	0,078	ABS	0,007	0,054	4,53	Flocs fins. Ne décantent pas
		R(%)	91,02	30,76		
1,5	0,078	ABS	0,004	0,045	5,04	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	94,87	42,3		

Tableau 8 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 7$; $[\text{C}]_{\text{SH}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
0	0,075	ABS	0,02	0,03	6,6	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	73,33	58,66		
0,25	0,075	ABS	0,019	0,028	6,76	Flocs décantables
		R(%)	74,66	62,66		
0,5	0,075	ABS	0,019	0,025	6,62	Flocs décantables
		R(%)	74,66	66,66		
1,0	0,075	ABS	0,018	0,025	6,66	Flocs décantables
		R(%)	76	66,66		
1,5	0,075	ABS	0,016	0,028	6,67	Macroflocs, décantent rapidement
		R(%)	78,66	62,66		

Tableau 9 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du Phenopol A321 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 9$; $[\text{C}]_{\text{SH}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
0	0,070	ABS	0,038	0,041	3,30	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	45,71	41,42		
0,25	0,070	ABS	0,036	0,040	8,37	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	48,57	42,85		

0,5	0,070	ABS	0,035	0,038	8,36	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	50	45,71		
1,0	0,070	ABS	0,03	0,034	8,28	Flocs de taille moyenne
		R(%)	57,14	51,42		
1,5	0,070	ABS	0,020	0,025	8,20	Macroflocs s'adsorbent légèrement sur l'axe de l'hélice de l'agitateur, le reste décante.
		R(%)	78,42	64,28		

Tableau 10. : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du FO4415 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 5$; $[\text{C}]_{\text{SH}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant t	pH (surnageant)	Observations
0	0,080	ABS	0,008	0,064	4,82	Absence de flocs
		R(%)	90	20		
0,25	0,080	ABS	0,007	0,062	4,80	Absence de flocs
		R(%)	91,25	22,5		
0,5	0,080	ABS	0,007	0,060	4,75	Flocs fins ne décantent pas
		R(%)	91,25	25		
1,0	0,080	ABS	0,007	0,060	4,73	Flocs fins ne décantent pas
		R(%)	91,25	25		
1,5	0,080	ABS	0,007	0,058	4,72	Flocs fins ne décantent pas
		R(%)	91,25	27,5		

Tableau 11 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du FO4415 .

$\text{pH}_{(\text{Solution mère})} = 7$; $[\text{C}]_{\text{SH}} = 15\text{mg/l}$; $[\text{C}] (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant t	pH (surnageant)	Observations
0	0,070	ABS	0,018	0,030	6,7	Flocs fins décantent lentement
		R(%)	74,28	57,14		
0,25	0,070	ABS	0,016	0,020	6,66	Flocs décantables

		R(%)	77,14	71,42		en 1 heure
0,5	0,070	ABS	0,014	0,019	6,40	Décantation rapide des floccs
		R(%)	80	72,85		
1,0	0,070	ABS	0,013	0,017	6,62	Décantation rapide des floccs
		R(%)	81,42	75,72		
1,5	0,070	ABS	0,012	0,017	6,62	Macrofloccs s'adsorbent légèrement sur l'axe de l'hélice de l'agitateur, le reste décante. La solution devient claire.
		R(%)	82,85	75,72		

Tableau 12 . : Résultats de l'élimination de la substance humique naturelle par le sulfate d'aluminium en présence du FO4415 .

$pH_{(Solution\ mère)} = 9$; $[C]_{SH} = 15\text{mg/l}$; $[C](Al_2(SO_4)_3) = 25\text{mg/l}$

Polymère mg/l	UV (solution mère)		Filtrat	Surnageant	pH (surnageant)	Observations
0	0,070	ABS	0,038	0,042	8,5	Floccs fins décantent lentement
		R(%)	45,7	40		
0,25	0,070	ABS	0,028	0,034	8,48	Floccs légèrement plus grands
		R(%)	60	51,42		
0,5	0,070	ABS	0,02	0,032	8,40	Macrofloccs, décantent rapidement
		R(%)	71,42	54,28		
1,0	0,070	ABS	0,019	0,028	8,33	Macrofloccs, décantent rapidement
		R(%)	72,85	60		
1,5	0,070	ABS	0,018	0,023	8,30	Macrofloccs s'adsorbent légèrement sur l'axe de l'hélice de l'agitateur, le reste décante. La solution devient claire.
		R(%)	74,28	67,14		

REFERENCES

1. Waksman, S.A. « L'humus ». Traduction française, document I.N.I.R.A, tome 1, 143p, (1948).
2. Morel, R. « Les sols cultivés ». Technique et documentation- LAVOISIER. 373p, (1989).
3. Srinivason, P.T et Virarraghavan, T. « Influence de la MON sur l'aluminium dans l'eau potable ». 9^{ème} Conférence nationale sur l'eau potable. Supporté par le sous comité fédérale provincial de l'eau potable. 16, 17 et 18 mai. 51-52, (2000).
4. Lurie, M. and Rebhun, M. "Effect of properties of polyelectrolytes on their interaction with particulates and soluble organics". 4th International Conference " The role of particle characteristics in separation processes" The Hebrew University of Jerusalem. 84-91, (1996).
5. Anderson, M., Albert, Y.Y.C., Hung, D., Mills and Scott, M., " Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids". Soil Science, V. 160, n°2, (1995) 111- 116.
6. Thurman, E.M. "Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters". Nijhoff, M. (Ed), . Junk, Dordrecht, (1985).
7. Curtis, P.J. and Adams, H.E. "Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east central Alberta". Biogeochemistry V. 30, 59- 76 (1995).
8. Pomes, M.L., Green, W.R., Thurman, E.M., Orem, W.H. and Lerch, H.E. "DBP Formation potential of aquatic humic substances "terrestrial vegetation commonly shed into reservoirs contains chemical precursors of DBPs." *Regulatory update*, 103-115, (1999).
9. Dommergue, S. Y et Mangenot, F « Écologie microbienne du sol », Masson & Cie, Paris, 796 p (1970).
10. Flaig, W., « Contribution à la connaissance de la constitution et de la synthèse des acides humiques » Science du Sol 2: 39-78 (1970).
11. Duchaufour, P., . «Pédologie : sol, végétation, environnement». Troisième édition. Masson, Paris, 189 p (1991).
12. Huang, P.M. and Schnitzer, M. "Interaction of Soils Minerals with Natural Organic and Microbes". Soil Sci. Society of America Inc, Madison, Wisconsin, USA (1986).
13. Allison, F.E., "Soil organic matter and its role in crop production". Development in soil science 3. Elsevier Scientific Publishing Compagny, Amsterdam, (1973) 637 p.

14. Martin, J.D., Haider, K., "Microbial activity in relation to soil humus formation". *Soil Science* 111 (1): 54-62, (1971).
15. Gale, M. and Gale, N. "Granular Activated Carbon: The Variation of Surface Properties with the Adsorption of Humic Substances". *Journal of colloid and interface science* V.159, 413-420 (1993).
16. Shnitzer, R.M. and Khan, S.H. "Humic substances in the environment". Marcel Dekker, Inc., New York, 327p, (1972).
17. Ebonga, J.P; Imbenotte, M.; Pommery, J.; Catteau, J.P. and Erb, F. "Structure and evolution under ozonation of a model humic acid". *Wat. Res.*, V. 20, n°. 11, 1383-1392 (1986).
18. Choudry, G.G., "Humic substances – Structural, Photochemical and free Radical Aspects of Interactions with Environmental Chemicals". Gordon and Breach, New York (1984).
19. Hedjes, J.I. "Humic substances and their role in the environment". (F.H. Frimmel and R.F. Christman, Eds.) Wiley, New York (1988).
20. Mc Knight, D.M, Andrews, E.D, Spaulding, S.A and Aiken, G.R (1994) "Aquatic fulvic acids in algal-rich antarctic ponds-limn". *Oceanogr*, 39: 1972-1979, (1994).
21. Roston, J.C. and Cellot, B. "On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhone River". *Aquatic Sciences* 57/1, 70-80, (1995).
22. Ayele, J. et Mazet, M., « Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane ». *Environmental Technology*, V. 11, 555- 564, (1990).
23. Spengler, S. Benefield, L. and Jenkins, S.R "Coagulation for Removal of Humic Materials from Groundwater". *Separation Science and Technology*, V. 18 (2), 135-163, (1983).
24. Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. "Preparative isolation of aquatic humic substances". *Enviro. Scien. Technology*, V. 15, 463-466, (1981).
25. Malcolm, R.L and McCarthy, P "Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water", *Environment International*, V. 18, 597-607, (1992).
26. Aouabed, A., « Extraction caractérisation et aptitude à la coagulation – floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara (Algérie) ». Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Physiques. Université SAAD DAHLAB, Blida. (2003)
27. Leenheer, J.A. , Rostad, C.E, Gates, P.M, Furlong and Ferrer, I., "Molecular Resolution and Fragmentation of Fulvic Acid by Electrospray Ionization. Multistage Tandem Mass Spectrometry". *Anal. Chem*, V. 73, 1461-1471 (2001).

28. Moore, J.A. « Chimie organique moderne ». Traduit par Alain STAUB. Les éditions HRW , Montréal, Quebec, pp 155-158, (1975).
29. Stevenson, F.J. "Humus Chemistry-Genesis, Composition, Reactions". John Wiley & sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1982).
30. Chow, C.W.K, Leeuwen, V., Drixas, M., Fabris, R., Spark, K.M and Page, D.W "The impact of the character of natural organic matter in conventional treatment with Alum" Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, Norway, 105 – 112 (1999).
31. Owen, D.M., Amy, G.L., Chowdhury, Z.K., Paode, R., Mc Coy, G. and Viscosil, K. "NOM characterization and treatability". J.AWWA, 87 (1), 46-63, (1995).
32. Zumstein, J. and Buffle, J. "Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake". Wat. Res. V. 23:229-230, (1989)
33. Shnitzer, M., "Organic matter characterization. In Methods of Soil Analysis, Part2. Chemical and microbiological properties" 2nd Ed. A. L. Page (ed). Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI, 581-594, 1982
34. Rebhun, M et Lurie, M, "Control of organic matter by coagulation and floc separation" ,Wat. Sci & Tech. V. 27, n° 11, 1-20, 1993
35. Legube et al., « Extraction et chloration d'acides fulviques », Revue des sciences de l'eau, 3 (4), 400-424 (1990).
36. Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. "Structural study of substances: New approaches and methods. Aquatic and Terrestrial Humic Materials". Christman R.F. and Gjessing E.T. (Eds), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich, (1983).
37. Lefebvre, E. et Legube, B., « Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques ». Wat. Res., V. 24 , n°.5, 591-606 (1990).
38. Ricca, G., Federico, Astori, C. and Gallo, R. "Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis". Geoderma, 57, 263-274, (1993).
39. Dupuis, T. Cheverry, C « Etude de l'humine de vases lacustres et de sols des polders de bordure du lac Tchad ». Cah. ORSTOM, série Pédol., V. XI, n° 3/4 , 215- 225 (1973).
40. Leenheer, J.A., "Isolation, Fractionation and Characterization of Natural Organic, Mater". American Water Works Association Research Foundation Report, AWWARF (1997).
41. Rook, J.J "Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Water". J. Water Treatment Exam., 23, 234, (1974).

42. Croue, J. « Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface ». Thèse de doctorat, Université de Poitiers (1987).
43. Rook, J.J (1977) "Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters". *Envir. Sci.& Technol.*,11:478, (1977).
44. Symons, and al., (1975) "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics". *J. Am. Water Works Assoc.*,67,634, (1975).
45. Katz, R. and al. "Dichloroacetate, Sodium: 3-Month Oral Toxicity Studies in Rats and Dogs." *Toxicol. Applied Pharmacol.*, 57:273 (1981).
46. Dunnick, J. K and Mec Nick, R.L. "Assessment of the carcinogenic potential of chlorinated water: experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes". *Jour. Natl. Cancer Inst.*, 85 :817(1993).
47. Morris, R.D and al., "Chlorination, Chlorination By-products, and Cancer: A meta-analysis". *Amer. Jour. Public Health*, 82:955, (1992).
48. USPEA. "Disinfectants and Disinfection By-product, Final Rule". *Fed. Reg.*, 63:241:69478 (16 Dec), (1998).
49. Boudhar, H. « Amélioration du fonctionnement des petites unités de traitement de l'eau potable en vue d'éliminer les éléments néoformés, THM et turbidité ». Synthèse bibliographique. Office International de l'Eau, 10 p (1990).
50. Duan, J. Gregory, J " Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulfate". *Colloids surfaces A: Phscochem. Eng. Aspects* V.107, 309- 319 (1996).
51. Van Benschoten, J.E. and Edzwald, J.K. "Chemical aspects of coagulation using aluminium salts- I. Hydrolytic reactions of alum and poly aluminum chloride". *Wat. Res.*, V. 24, n°.12, 1527-1535, (1990a).
52. Hann, H.H. et Stumm, W. "Kinetics of coagulation with hydrolysed Al (III): The rate determining step". *J. Colloid Interface Sci.* V. 28, n°, 134-144,1968
53. Sillen, G. and Martell, A.E. "Stability constants of metal-iron complexes". Special publication n°.25, Chem. Soc., London, (1971).
54. Stumm, W. and Morgan, J.J. "Aquatic chemistry". Wiley Inter science, New York, (1981).
55. Dentel, S.K. and Gossett, J.M. "Coagulation of organic suspensions with aluminium salts". *Journal Water Pollution Control*, V. 29 n°2, 101- 108 (1987).
56. Baes, C.F. and Mesmer, R.E., "The hydrolysis of cations". John Wiley and Sons, New York (1976).

57. Sillen, G. and Martell, A.E. "Stability constants of metal-iron complexes". Special publication n°25, Chem. Soc., London, (1981).****
58. Stumm, W. and O'melia, C.R. "Stoichiometry of coagulation". J. Am. Wat. Wks Ass., V. 60, n°5, 514-539, (1968).
59. Amirtharajah, A. et Mills, K.M. "Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation" J. Am. Wat. Wks Ass. V. 74, n°4, 210-216, (1982)
60. Dentel, S.K. and Gossett, J.M. "Mechanisms of coagulation with aluminium salts". J. Am. Wat. Wks Ass., V.80, n°4, 187- 198 (1988).
61. Juiang, S, « Etude de l'élimination de l'acide fulvique par coagulation-floculation ou filtration contact ». Thèse de Doctorat Université de Technologie de Compiègne (1997).
62. Driscoll, C.T and Letterman, R.D. "Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters". Environmetrics, V.3, 287- 309 (1995).
63. Martell, A.E and Motekaitis, R.J., "Coordination chemistry and speciation of Al (III) in aqueous solution". Dans Environmental Chemistry and Toxicology of aluminium. T.E. Lewis (dir. De publ.). Lewis publishers, Chelsea, M.I. 3-17, (1989).
64. Santé CANADA, « Données d'étude sur l'aluminium » (communiquées par le Ministère de l'Environnement de l'Ontario, (1995).
65. Narkis, N. and Rebhun, M., "Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents". 4thInternational Conference "The role of particle characteristics in separation processes". The Hebrew University of Jerusalem. Environmental and Resources Engineering. 68-75, (1996).
66. Bolto, B. , Abbt- Braun, G. , Dixon, D. , Eldridge, E. , Frimmel, F. , Hesse, S. , King, S. , Toifl, M. "Experimental evaluation of cationic polyelectrolytes for removing natural organic matter from water". Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, Norway, 73- 80 (1990).
67. Edzwald, J.K. "Coagulation of humic substances". AIChE Symp. Ser. 190, 75, 54 (1978).
68. Aizawa, T., Maggara, Y. and Musashi, M., " Problems with introducing synthetic polyelectrolyte coagulants into the water purification process", Water supply, V.9, Jonkoping, (1991) 27-35.
69. Edzwald, J.K. , Tobiasson, J.E. "Enhanced coagulation: USA requirement and broader view". Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, Norway, 73 – 80 (1999).
70. Black, A.P, Singlley, J.E, Whittle, GG.P and Mauding, J.S "Stoichiometry of the coagulation of color causing organic compounds with ferric sulfate". J. Amer. Wat; worfs Assoc., 55 (10) 1347- 1366, (1963).

71. O'melia, C.R., Becker, W.C. & AU, K.K "Removal of humic substances by coagulation". Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, Norway, 55-64, (1999).
72. Krasner, S.W and Amy, G., "Jar-Test evaluations of enhanced coagulation". J. AWWA, 87 (10), 93-107, (1995).
73. Narkis, N. and Rebhun, M., "Stoichiometric relationship between humic acids and flocculants". J. Am. Wat. Wks Ass .V. 69, n°.6, 3225-328, (1977).
74. Edzwald, J.K. , Haff, A.M and Boak J.W. " Polymer coagulation of humic acid waters", J. Envir. Div. ASCE, V. 103, n°. 6, 989-1000 (1977).
75. Edzwald, J.K. "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants" Wat. Sci. & Tech., V.27, n°11, 21-35 (1993).
76. Eikebrokk, B. and Fettig, J. "Treatment of colored surface water by coagulation/direct filtration: effect of water quality, type of coagulant and filter aids". Chemical Water & Wastewater Treatment, HAHN, H.H. and KLUTE, R. (Eds), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 361- 376 (1990).
77. Graham, N.J.D., Brandao, C.C.S. and Luckham, P.F. "Evaluating the removal of color from water using direct filtration and dual coagulants". J. Am. Wat. Wks Ass.,V. 84, n°5, 105-113 (1992).
78. Vick, J.E. Carlson, D.A. Eikum, A.S. and Gjessing, E.T., "Removing aquatic humus from Norwegian lakes". J. Am. Wks Ass., V. 77, n°.3, 58-66, (1985).
79. Hundt, T.R. and O'melia, C.R. "Aluminium-fulvic acid interactions: mechanisms and applications". J. Am. Wat. Wks Ass., V. 80, n°.4, 176-186, (1988).
80. Dempsey, B.A., Ganho, R.M. and O'melia, C.R. " The coagulation of humic substances by means of aluminium salts". J. Am. Wat. Wks Ass., V.76, n°4, 141-150 (1984).
81. Tambo, N. and Kamei, T. "Evaluation of extent of humic-substance removal by coagulation". Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Polluants. Suffet, I.N. and MacCarthy, P. (Eds), Am. Chem. Soc., Washington, 453-471, (1989).
82. Semmens, M.J and Field, T.K. "Coagulation: experiences in organics removal". J.Am. Wat. Wks Ass., V. 72, n°.8, 476-483, (1980).
83. Babcock, D.B, and Singer, P.C., " Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids". J. Am. Wat. Wks Ass.,V.71, n°3, 149- 152, (1979).
84. Hall, E.S. and Packam, R.F. "Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants". J. Am. Wks Ass., V.57, n°9, 1149-1166 (1965).

85. Amirtharajah, A., Dennett, K.E and Studdstill, A., "Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors". *Wat. Sci. & Tech.*, V.27, n°11, 113- 121, (1993).
86. Rahni, M. et Legube, B. Narkis, N. and Rebhun, M., « Mécanismes de la précipitation de l'acide salicylique par coagulation par le Fer Ferrique ». *Wat. Res.* V. 30, n° 5, 1149- 1160, (1996).
87. Van Breeman, A.N., Nieuwstad, T.J. and Van Dermeent, O., "The fate of fulvic acids during water treatment". *Wat. Res.*, V. 13, 771-780, (1979).
88. Jekel, M. "Removal of humics in ground water treatment". *Wat. Supply.* V. 3, 61-66, (1985).
89. Mazet, M. , Angbo, L. et Serpaud, B. « Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde préformés ». *Wat. Res.*V. 24, n°.12, 1509-1518, (1990).
90. Morris, J.K and Knocke, W.R. "Temperature effects on the use of metal ion coagulants in water supplies". *J. Am. Water Works Assoc.*, 76(3): 74-79, (1984).
91. Amirtharajah, A., "Rapid mixing and the coagulation process". Seminar Reprint AWWA Annual Conference, Kansas City, (June 1987).
92. Mangravite, F.Jr. and al., "Removal of Humic Acid by Coagulation and Microflotation". *Jour. AWWA.* 67:2:88 (1975).
93. Knocke, W.R. "Effects of coagulation on sludge thickening and dewatering". *J. AWWA*, 86(6), (1987).
94. Glasser, H.T. and Edzwald, J.K. "Coagulation and direct filtration of humic substances with polyethylemine". *Envir. Sci. and Technol.*, V.13, n°3, 299-305 (1979).
95. Guiguia, J.C. Roucha, L. Durand-Bourlierb, V. Bonnelyb, P. "Impact of coagulation conditions on conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production". *Desalination*, V. 147, 95-100 (2002).
96. Randtke, S.J., (1993) "Coagulation of natural organic matter: An overview of the science and the U.S. practice. Natural Organic Matter in Drinking Water and Removal". Workshop Proceedings, Chamonix, France, September 19-22, 155-163, (1993).
97. WEBER, W.J. and MORRIS, J.C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div., ASCE*, 89, 31.
98. Davis, D.S. et Kaplan, R.A. "Removal of refractory organics from wastewater with powdered activated carbon" .*J. Water Pollut. Control Fed*, 35, 442, (1966)
99. Snoeyink, V.L and McCreary, J.J. "Activated Carbon Adsorption of Trace Organic Compounds", EPA-600/2-77-223. USEPA, Cincinnati, Ohio, (1977).

100. Boening, P.H and al. “ Activeted Carbon Versus Resin Adsorption of Humic Substances”. J. Am. Water Works Assoc., V.72, 54. (1980)
101. Newcombe, G. (1999) “Charge V.S. Porosity-Some influences on thee adsorption of NOM by activated carbon”. Conference proceedings on the removal of humic substances from water, NTNU, Trondheim, Norway, 206-210, (1999).
102. Karanfil, T. Kilduff, M.A. Schlautman & Weber, W.J. “Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 1. Influence of Molecular Properties under Anoxic Solution Conditions”. Environ. Sci., technol., V. 30, 2187-2194, (1996) .
103. Vidick, R.D. and Suidan, M.T “Role of Dissolved Oxygen on the Adsorptive Capacity of Activated Carbon for Synthetic and Natural Organic Matter”. Envir. Sci. Technol., V. 25, 1612—1618, (1991).
104. WARTA, W.J., PARAMIDAS, S.P., SORIAL, G.A., SUIDAN, M.T. and SPETH, T.F. (1995) The effect of Molecular Oxygen on the Activated Carbon Adsorption of NOM in Ohio River. *Water Res.*, 29, N° 2, 551-562.
105. Karanfil, T. Kiduff, M.A. Schlautman & Weber, W.J. (1996) “Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 2. Influence of Dissolved Oxygen”. Environ. Sci., technol., V. 30, 2195-2201, (1996).
106. Tambo, N. and Kamei, T. “Coagulation and flocculation on water quality matrix”. *Wat. Sci. Tech.*, 37(10), 31-41, (1998).
107. Mac carthy, P.M. and Rice, J.M. “Spectroscopic Methods (Other than NMR) for Determining the Functionality in Humic Substances”. Humic Substances. Humic Substances in Soil, Sediment, and Characterization (G.R. Aiken et al, editors). John Wiley and Sons, New York, (1985).
108. Singer, A. and Huang, P.M. “Nature of Humic Substances of Mollisol and Luvisol in the Canadian Prairies”. Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment (B. Allard et al, editors). Springer-Verlag, New York, (1991).
109. Huang, G. and Shiu, H. “Interactions between alum and organics in coagulation”. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* V. 113, 155-163, (1996).
110. Nogra, S. « La décoloration des effluents industriels. Synthèse technique. Office International de l’Eau, 10p, (2001).