

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

Université 20 Août 1955-Skikda
Faculté des Sciences
Département : Science de la matière
Ref : D0121/4005D



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم: علوم المادة
المرجع : D0121/4005D

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences
Pollution Chimique et Environnement

**ETUDE DE L'EFFET DE DIFFERENTS
COAGULANTS ET ADSORBANTS SUR LA
QUALITE DE L'EAU POTABLE DE LA STATION
DE SKIKDA**

Présentée par :
ZOUBIDA MARSA
Soutenue le 21/01/2015

Jury:

Président	Pr. DJAZI Fayçal	Université du 20 Août 1955- Skikda
Encadreur	Pr. MEDJRAM Med Salah	Université du 20 Août 1955- Skikda
Examineur	Pr. AMINE KHODJA Amina	Université Constantine 1
Examineur	Dr. BOUCHELTA Chafia	Université du 20 Août 1955- Skikda
Examineur	Pr. SAMAR Med El Hadi	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Pr. GHEID Abdelhak	Université Med Cherif Messadia Souk Ahras

Année universitaire 2013 / 2014

L'eau parle sans cesse et jamais ne se répète.

Octavio Paz

L'imagination est plus importante que le savoir.

Albert Einstein

Extrait de Sur la science

Remerciements

Avant de commencer à lire les travaux, prenez quelques minutes de détente pour comprendre la richesse des échanges tant scientifiques que personnels que j'ai eu la chance de pouvoir vivre durant ces années avec une multitude de personnes à qui je consacre ces humbles pages de remerciements. « Et oui », ma thèse, comme bien d'autres, a nécessité de nombreux efforts de motivations et de patience qui n'aurait pu aboutir sans la contribution et le soutien d'un grand nombre de personnes.

Merci au Professeur **Mohamed Salah MEDJRAM** mon directeur de thèse et mon grand frère. Bien au-delà d'un regard extérieur vous m'avez fait part de votre œil d'expert et de spécialiste dans le domaine. Merci pour votre vision globale et votre caractère humain. Vos formulations lyriques et votre esprit critique m'ont bien souvent impressionnée et demeureront pour moi une référence.

Professeur **Marek ROGALSKI**, un grand merci pour votre accueil au laboratoire LCME à Metz. Merci de m'avoir ouvert votre porte. J'ai été touchée par la grande confiance que vous m'avez accordée au cours de cette bourse. Merci pour les diverses discussions que l'on a pu avoir qui m'ont redonné énergie, motivation et confiance.

Je souhaiterais également remercier le **Dr Pierre MAGRI** pour son écoute, son caractère pausé ainsi que cette assertivité que j'admire énormément. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous, votre démarche scientifique m'a permis d'avancer et de mieux comprendre de nombreux phénomènes.

Un grand merci à mes amies : **Dr. Sonia BOUDELAA, Dr. Chafia BOUCHELTA, Dr. Nassima RAMDANE** et **Dr. Chahrazed SAADI** qui m'ont suivie pendant ces années.

Je tiens à adresser ces remerciements au Professeur **Mahmoud SOLTANE** pour sa forte implication dans ces travaux tant sur le plan théorique qu'expérimental. Merci pour les longues heures consacrées à vérifier ce modeste travail ainsi que votre disponibilité et votre aide.

Le jury de thèse dont la diversité des spécialités, des origines et des intérêts a permis une discussion finale très riche et fort intéressante à mes yeux. Je souhaitais un jury représentatif des divers horizons abordés dans ma thèse et j'y suis arrivée grâce à vous, je vous en remercie.

Président, professeur **Fayçal DJAZI**, je tiens à vous exprimer toute ma gratitude car c'est un honneur pour moi que vous ayez présidé ce jury.

Je tiens à vous remercier, professeur **Abdelhak GHEID**, professeur **Amina AMINE KHODJA**, professeur **Mohamed El Hadi SAMAR** et **Dr. Chafia BOUCHELTA** d'avoir

accepté d'être membre de mon jury.

Merci aux anciens, ceux qui m'ont aidé. Merci à ceux que je n'ai pas pu nommer. Comment trouver les bons mots pour remercier dignement ceux sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, ceux au près de qui j'ai grandi, ceux qui ont vécu chaque étape déterminante de ma vie et qui ont bien souvent caché leur angoisse pour m'encourager. C'est donc accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse milles mercis à ma famille de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours répondu présent quand j'avais besoin de quoique ce soit.

DEDICACES

A tous les miens

Résumé

L'industrie de l'eau est sous une pression croissante pour produire une eau potable d'une plus grande qualité. Avant de s'intéresser à la station dans son ensemble, il est apparu que l'unité de coagulation floculation était une étape clé dans la production de l'eau potable. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales qui sont des sources de contamination.

Le but principal de cette étude porte en premier lieu sur l'amélioration de la qualité de l'eau potable de la station de traitement Hamadi Krouma de Skikda en contrôlant le suivi des paramètres physico - chimiques. Et l'utilisation de différents coagulants et adjuvants pour améliorer la clarification de l'eau.

En seconde étape notre travail est consacré à l'utilisation d'un nano polymère à base de sel d'aluminium le poly cation Al_{13} liquide qui est réputé d'être un flocculant plus efficace par rapport aux autres coagulants dans certaines applications.

La troisième partie de notre travail est consacrée à l'utilisation de différents adjuvants préparé au laboratoire (le poly cation Al_{13} solide, le charbon activé à base de noyaux de datte), la bentonite de Mostaganem et le charbon actif commercial en grain pour étudier le phénomène d'adsorption du phénol et du fer.

Mots clés : Eaux potable, Traitement, Clarification, Poly cation Al_{13} , Adsorption.

الخلاصة

إن محطات معالجة المياه من أجل إنتاج ماء شروب ذو نوعية جيدة يتعرض لضغوطات متزايدة.

و قبل النظر أو الإهتمام بمحطة معالجة المياه لحمادي كرومة ككل، يبدو أن وحدة التكييف و التكتل تعد مرحلة هامة و أساسية في إنتاج الماء الشروب حيث تسمح بإزالة الجسيمات الغروية التي تعد مصدر للتلوث.

إن الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو أولاً تحسين نوعية الماء الشروب لمحطة معالجة المياه لحمادي كرومة بسكيدة مع مراقبة و متابعة المعايير الفيزيو كيميائية. وكذلك إستخدام مختلف مواد التخثر لتحسين تصفية المياه.

المرحلة الثانية لهذه الدراسة خصصت لإستخدام "نانو بوليمر"، المكون الرئيسي له هو ملح الألمنيوم متعدد الشُحنات Al_{13} السائل، الذي يعد أكثر نجاعة مقارنة بالتخثرات الأخرى في بعض التطبيقات.

الجزء الثالث لهذه الدراسة خُصص لإستخدام مختلف المواد المساعدة التي تم تحضيرها في المخبر (متعدد الشُحنات Al_{13} الصلب، الفحم المنشط المكون من نواة التمر، بنتونيت مستغانم وحببيات الفحم المنشط التجاري) لدراسة ظاهرة إمتزاز الفينول و الحديد.

Abstract

The water industry is under increasing pressure to produce a higher drinking water quality. Before looking at the station as a whole, it appeared that the coagulation flocculation unit was a key step in the production of drinking water. It eliminates the colloidal particles which are sources of contamination.

The main purpose of this study focuses primarily on improving the quality of drinking treatment station Hamadi Krouma Skikda controlling monitoring physico - chemical parameters. And the use of coagulant and various adjuvant to improve the clarification of the water.

In the second stage our work is devoted to the use of a nano based polymer salt of poly cation Al_{13} liquid aluminum that is deemed to be a more effective flocculant compared to other coagulants in some applications.

The third part of our work is devoted to the use of different adjuvants prepared in the laboratory (poly cation Al_{13} solid, coal-based activated nuclei date), Mostaganem bentonite and commercial granular activated carbon to study the phenomenon of phenol and iron adsorption

Key words: Drinking Water, treatment, clarification; coagulation, flocculation, poly cation Al_{13} , adsorption.

LISTE DES ABREVIATIONS

A_m : aire moyenne de la molécule adsorbée,

BET : Brunauer, Emmett et Teller

c : constante BET

C_0 : Concentration initiale

Ca^{2+} : Ion calcium

C_e : Concentration de l'élément a dosé à l'équilibre dans la solution

Cl^- : chlore

CO_3^{2-} : carbonates

d : distances inter-réticulaires

D.A. : densité apparente

DRX : Diffraction des Rayons X

E_1 : chaleur d'adsorption

E_L : énergie de liquéfaction

UCV :Unité de visibilité de couleur

FTIR : Infra Rouge à Transformer de Fourier

H : Teneur en humidité

HCO_3^- : Bicarbonates

HC : Hydrocarbures

IR : Infra Rouge ;

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry ;

L.C.M.E: Laboratoire de chimie des matériaux et environnement Metz France ;

L.G.C.E : Laboratoire de génie chimie et environnement Skikda ;

m : masse

MEB : microscopie électronique à balayage

MES : Matière en suspension

Mg^{2+} : magnesium

n : quantité de matière adsorbée par l'échantillon de référence (S) à la pression relative p/p_s

ND : noyaux de dattes

NO_3^- : nitrate

NTU : Néphélométrie turbidité unit.

O.M.S : Organisation Mondial de la Santé.

P.A. : porosité apparente

p/p_s : pression relative

pH : potentiel d'hydrogène

PO_4^{3-} : phosphates

p_s : pression de vapeur saturante

R : rendement

SA : Sulfate d'aluminium

S_{BET} : surface spécifique évaluée par l'équation BET

S_{BET} : surface spécifique évaluée par l'équation BET

S_{ext} : surface externe

SiO_2 : Silice

S_T : surface totale

STEP : Station de traitement d'épuration.

t : épaisseur statistique de la couche adsorbée

T : température

T.C. : teneur en cendres

TA : titre alcalimétrique

TAC : titre alcalimétrique complet

TDS : Teneur en sels dissous.

TH : titre hydrotimétrique.

T_{MAX} : température maximale

USB : Unités Structurales de Base

v : vitesse de réaction

V: volume adsorbé à la pression relative p/p_s et à la température T,

V_0 : volume maximal adsorbé dans la microporosité à la saturation.

V_{CR} : volume de la chambre remplis avec le solide.

V_{CV} : volume de la chambre remplis avec l'hélium

V_e : volume adsorbé sur la surface externe

V_m : volume adsorbé dans la monocouche ou son équivalent

$V_{\text{més0}}$: volume méso poreux

V_s : volume du solide

V_t : volume total adsorbé

V_{μ} : volume adsorbé dans les micropores

x : masse fixée

x/m : quantité adsorbée par unité de masse du solide

ε : Potentiel d'adsorption

θ : angle de diffraction de Bragg

λ : Longueur d'onde

Liste des figures

N°	Figure	Page
IV.1	Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide	64
IV.2	Configuration spatiale des différentes interfaces	66
IV.3	Classification des isothermes selon Brunauer et al	68
IV.4	Courbe t dans le cas d'un matériau poreux	71
IV.5	Représentation schématique des différents types de pores	73
V.1	Description et fonctionnement des ouvrages de la station	101
VII.1	Influence de la dose de sulfate d'alumine sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n° 1	119
VII.2	Influence de la dose de sulfate d'alumine sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n° 2	120
VII. 3	Influence de la dose de Al_{13} sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n°1	124
VII.4	Influence de la dose du poly cation Al_{13} sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n°2 (Dose Mol Al x 10^{-4})	125
VIII.1	courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse	132
VIII.2	Caractérisation par spectrométrie infrarouge (FTIR)	133
VIII.3	Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	134
VIII.4	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	135
VIII.5	Réacteur agité et thermostaté	136
VIII.6	isotherme de Langmuir (Al_{13})	138
VIII.7	isotherme de Freundlich (Al_{13})	140
VIII.8	Influence de la masse du poly cation Al_{13} sur le rendement du phénol	141
VIII.9	influence du pH sur le rendement de Al_{13}	142
VIII.10	Variation des rendements d'élimination du phénol en fonction du temps	143

VIII. 11	Temps d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes pour $C_0 = 5$ mg/l.	144
VIII.12	Isotherme d'adsorption de Langmuir du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes	145
VIII.13	Isotherme d'adsorption de Freundlich du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes	146
VIII.14	Temps d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon activé commercial « NORIT » pour $C_0=5$ mg/l.	148
VIII.15	Isothermes d'adsorption Langmuir sur le charbon activé commercial « NORIT ».	149
VIII.16	isotherme de Freundlich (charbon actif Norit)	150

Liste des tableaux

N°	Tableau	Page
III. 1	Précipité d'hydroxydes des métaux en fonction du pH	37
III.2	Perte d'alcalinité en fonction du pH	38
III.3	Pourcentage de poly cations Al_{13} dans des précipités frais	47
IV.1	Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	73
V.1	Dimensionnement des ouvrages	102
V.2	Doses de réactifs utilisés	102
VI.1	Caractérisation de l'eau brute	114
VII.1	Résultats des analyses de l'eau brute et de l'eau traitée de la station Hammadi Krouma	117
VII.2	Essai 1 de jar-test (04 au 08/04/2010) avec le sulfate d'alumine au niveau du laboratoire L.G.C.E. Skikda	119
VII.3	Essai 2 de jar-test (26 au 30/06/2010) avec sulfate d'alumine SA	120
VII.4	Essais 1 de jar-test (du 04 au 08/04/2010) avec l' Al_{13} préparé	123
VII.5	Essais 2 de jar-test (du 26 au 30/06/2010) avec l' Al_{13}	124
VIII.1	Les propriétés physico-chimiques du phénol	131
VIII.2	Détermination de la capacité d'adsorption du poly cation Al_{13}	138
VIII.3	Détermination des isothermes de Freundlich (Al_{13})	139
VIII.4	Influence de la masse du poly cation Al_{13} sur le rendement du phénol	141
VIII.5	influence du pH sur le rendement de Al_{13}	142
VIII.6	Variation des rendements d'élimination du phénol en fonction du temps	143
VIII.7	Temps d'équilibré d'adsorption du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes.	144
VIII.8	Variation de la capacité d'adsorption du charbon de noyaux de dattes en fonction de la concentration à l'équilibre pour le phénol.	145
VIII.9	Détermination des isothermes de Freundlich	146

VIII.10	Variation de la concentration du phénol en fonction du temps	148
VIII.11	Variation de la capacité d'adsorption du charbon « NORIT » en fonction de la concentration à l'équilibre	149
VIII.12	Détermination des isothermes de Freundlich	150
VIII.13	Comparaison des capacités d'adsorption du poly cation Al_{13} , du charbon activé de noyaux de dattes et du charbon activé commercial vis-à-vis du phénol.	151

Sommaire

I. Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les eaux de surfaces	
I.1 Introduction.....	4
I.2. Origine des eaux de surface	4
I.3. Caractéristiques générales des eaux de surface	4
I.4. Quelques paramètres des eaux de surface.....	5
I.5. Potabilité des eaux de surface	6
I.6. Qualité des eaux de surface	6
I.7. Caractéristiques d'une eau potable	7
I.8. Paramètres organoleptiques des eaux	8
I.8.1. Couleur	8
I.8.2. Turbidité	8
I.8.3. Température	8
I.8.4. Goûts et odeurs.....	9
I.9. Paramètres affectant la qualité organoleptique.....	9
I.9.1. Ammonium (NH_4^+).....	9
I.9.2. Nitrates et nitrites (NO_3^- et NO_2^-).....	10
I.9.3. Matières organiques	10
I.9.4. Fer et manganèse.....	11
I.9.5. Phosphates	11
I.9.6. Gaz dissous	12
I.9.7. Sulfates: (SO_4^{2-}).....	12
I.9.8. Chlorures (Cl^-).....	12
I.9.9. Chlore (Cl_2).....	12
I.9.10. pH	13
I.9.11. Solvants chlorés	13
I.9.12. Phénols et dérivés	13
I.9.13. Hydrocarbures	13
I.9.14. Pesticides ou herbicides	14
I.9.15. Impuretés de nature biologiques	14
I.10. Traitements adaptés pour l'élimination des paramètres organoleptiques.....	15

I.10.1. Coagulation-floculation	15
I.10.2. Charbon actif	16
Chapitre II. Les différents types de traitement de l'eau destinée à la consommation	
II- Introduction.....	18
II-1 Traitement Physico - Chimique.....	18
II-1-1 Prétraitement Mécanique.....	18
II-1-2 Prétraitement chimique (Pré oxydation-Pré chloration).....	19
II-1-3 Coagulation-Floculation.....	20
II-1-4 La décantation.....	21
II-1-5 Filtration à sable.....	22
II-1-6 La désinfection.....	24
II-2 Le Traitement Biologique des Eaux.....	24
II-2-1 Notion de biofilm (la biomasse)	24
II-2-2 Origine des microorganismes.....	25
II-2-3 Développement d'un biofilm bactérien.....	25
II-2-4 Élimination du fer	29
Chapitre III. Procédé de coagulation-floculation	
III.I. Introduction	32
III.2. Principe de base de la Coagulation.....	32
III.2.1. Coagulation floculation	33
III.2.2.Mécanismes de déstabilisation par ajout d'un sel métallique hydrolysable.....	34
III.2.3. Principe de la floculation.....	36
III 2. 4. Rôle du TAC.....	37
III.2.5. Paramètres influençant la floculation.....	38
III.2.6. Réactifs utilisés.....	40
III.2.7. Les sels d'aluminium.....	41
III.2.8. Réactions et équilibres des sels aluminiques	41
III.2.9. Formes poly cationiques d'aluminium.....	42
III.2.9.1. L'aluminium milieu aqueux.....	43
III .2.9.2. Poly cations et hydrolyse.....	43
III.2.9.3. Utilisation des flocculant aluminiques polymérisés.....	44
III.2.10. Natures des espèces coagulantes.....	45

III.3. Les nouveaux coagulants minéraux et les conditions d'utilisation.....	46
III.4. Conditions d'utilisation.....	47
III.5. Etude comparative du point de vue Al résiduel.....	48
III.6. Nature de la matière organique naturelle.....	48
III.6.1. Stratégies théoriquement possibles	50
III.6.1.1. Rappels sur la nature des particules colloïdales et la stabilité des dispersions colloïdales.....	50
III.6.1.2. Coagulation par adsorption	51
III.6.1.3. L'emprisonnement dans un précipité	52
III.6.1.4. Adsorption et pontage entre les particules	52
III.6.2. Cinétique de la coagulation et de la floculation	52
III.6.3. La floculation péri cinétique	53
III.7. Conclusion	53
Chapitre IV: Phénomène d'adsorption	
IV.1. Introduction	64
IV.2. Généralités sur l'adsorption.....	64
IV.3. Types d'adsorption.....	65
IV.3.1. L'adsorption chimique	64
IV.3.2. L'adsorption physique	65
IV.4. Mécanisme de l'adsorption	65
IV.5. L'adsorption en mode statique	66
IV.6. Classification des isothermes d'adsorption	66
IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	68
IV.7. 1. Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	69
IV.7.2. Le modèle de Polanyi-Dubinin	70
IV.7.3. La méthode t de Lippens et de Boer	70
IV.8. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant.....	72
IV.8.1. Structure poreuse.....	72
IV.8.2. Surface spécifique des adsorbants.....	73
IV.9. Les grands types d'adsorbants	74
IV.9. 1. Mise en œuvre des différents adsorbants.....	74
IV.9.2. Rôle des matières en suspension et des sédiments.....	76
IV.9.3. Utilisation du charbon actif en poudre.....	78

IV.9.3.1. Dimension des particules de charbon en poudre	79
IV.9.3.2. Spécifications.....	79
IV.9.3.3. Coagulation par pontage.....	80
IV.9.3.4. Filtration sur charbon actif granulaire.....	80
IV.9.3.5 Emploi du charbon actif granulé.....	80
IV.9.3.6. Propriété filtrantes du charbon.....	80
IV.9.4. Les charbons activés.....	81
IV.9.4.1.Préparation des charbons ativés à base des végétaux	81
IV.9.4.2. Adsorption sur les charbons activés de noyaux de dattes	88
IV.9.5. Les adsorbants : La bentonite.....	92
IV.9.6. Les zéolithes	92
IV.9.7. Les gels de silice.....	92
IV.10. Conclusion.....	93
Chapitre V : Description de la station Hammadi Krouma de Skikda	
V.1. Introduction.....	100
V.2. Schéma global de la situation.....	100
V.2.1. tour d'homogénéisation.....	101
V.2.1.1 le pré chloration.....	101
V.2.1.2. Injection du sulfate d'alumine, de la chaux et du charbon actif	102
V.2.2. Bassins d'homogénéisation	102
V.2.3 décanteurs primaires	103
V.2.4 décanteurs secondaires	104
V.2.5 filtration gravitaire sur sable	104
V.2.5.1. Système de répartition à l'entrée des filtres	104
V.2.5.2 description et fonctionnement d'un filtre	105
V.2.5.3. Collecte de l'eau filtrée et mesure de débit	105
V.2.6. description et fonctionnement du système de lavage	105
V.2.7. Stockage d'eau filtrée – réservoir de 200m ³ (valeur théorique).....	105
V.2.8 prise d'échantillons.....	106
V.2.9 évacuation des purges, vidanges, trop-pleins.....	106
V.3. Conclusion.....	107

Partie expérimentale

Chapitre VI : caractérisation de l'eau brute

VI.1. Introduction	108
VI.2. Caractérisation de l'eau brute	108
VI.2.1. Détermination de la température.....	108
VI.2.2. Détermination du pH.....	108
VI.2.3. Détermination de la conductivité et de la salinité.	108
VI.2.4. Détermination du sel Total Dissout TDS.....	108
VI.2.5. Détermination des chlorures (Cl)	109
VI.2.6. Détermination du TA et TAC	109
VI.2.6.1. TA (titre alcalimétrique simple)	109
VI.2.6.2. TAC (Titre alcalimétrique complet)	110
VI.2.7. Détermination du TH « titre hydrotimétrique ».....	110
VI.2.8. Détermination des matières en suspension MES	110
VI.2.9. Les résidus secs	110
VI.2.10. Détermination du Calcium Ca^{2+}	111
VI.2.11. Détermination du magnésium Mg^{2+}	111
VI.2.12. Détermination du mercure Hg.....	111
VI.2.13. Détermination du cuivre.....	112
VI.2.14. Détermination du fer.....	112
VI.2.15. Détermination de la turbidité.....	112
VI.2.16. Détermination des ions phosphates.....	112
VI.2.17. Détermination de la concentration des nitrates (NO_3^-).....	113
VI.3. Conclusion	115

Chapitre VII : Essai de coagulation floculation par Al_13 et Al_2O_3

VII.1. Introduction.....	116
VII.2. Caractérisation de l'eau brute et de l'eau traitée de la station Hamadi Krouma.....	116
VII. 3. Essais de coagulation floculation par les sulfates d'alumine sur les eaux brutes de la station de traitement Hamadi-Kroum (skikda)	118
VII.3.1. Description des essais de jar-test.....	118
VII.3.2. Préparation de la solution poly cation Al_{13}	121

VII. 4. Essais de coagulation floculation par les poly cations Al_{13} sur les eaux brutes de la station de traitement Hamadi-Krouma (Skikda).....	123
VII.5. Comparaison de l'efficacité de la solution du poly cation Al_{13} par rapport à celle du sulfate d'aluminium	125
VII. 6. Conclusion	126
Chapitre VIII : Adsorption des phénols sur le poly cation Al_{13}, bentonite et sur les noyaux de dattes	
VIII.1. Introduction.....	129
VIII.2. Moyens expérimentaux mis en œuvre.....	130
VIII.2.1. Le phénol.....	130
VIII.2.2. Préparation des solutions de phénol.....	131
VIII.2.3. Dosage des solutions du phénol (Détermination de la concentration en phénol en solution).....	131
VIII.2.4. Préparation de Al_{13} en poudre.....	132
IV.3. Caractérisation du poly cation Al_{13}	133
IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	133
IV.3.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	134
IV.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	135
IV.3.4. Détermination de la Surface spécifique.....	135
VIII.3.5. Caractérisation par adsorption du phénol.....	136
VIII.3.5.1. Dispositif expérimental.....	
VIII.4. Adsorption du phénol sur le poly cation Al_{13} , sur le charbon activé de noyaux de dattes et sur le charbon commercial.....	136
VIII.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du phénol.....	136
VIII.4.2. Adsorption du phénol sur le poly cation Al_{13}	137
VIII.4.2.1. Tracé des isothermes d'adsorption.....	137
VIII.4.3. Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption.....	141
VIII.4.4. Adsorption du phénol, sur le charbon activé de noyaux de dattes (CAND)..	143
VIII.4.5 Tracé des isothermes d'adsorption.....	144
VIII.4.6. Adsorption du phénol, sur le charbon activé commercial NORIT.....	147
VIII.4.7. Tracé des isothermes d'adsorption.....	148

VIII.5. Comparaison des capacités d'adsorption du phénol sur le poly cation Al_{13} , le charbon activé de noyaux de dattes et sur le charbon commercial Norit.....	151
VIII.6. Conclusion.....	152
Conclusion générale.....	157

INTRODUCTION

L'eau est la condition primordiale de la vie. Elle est déterminante et omniprésente. Le corps humain est composé à 70% d'eau. L'eau couvre 70% de la planète, qui se répartit en eau salée, à raison de 97 %, essentiellement des océans et des mers, et en eau douce avec seulement 3 %, y compris les eaux souterraines. Sa présence a été remarquée même dans des environnements hyper arides tels que les déserts, où les conditions de température et de sécheresse sont extrêmes.

L'eau n'est pas seulement indispensable à la vie, c'est également un élément d'une grande valeur culturelle; elle inspire les artistes et, dans beaucoup de traditions et de religions, elle est un élément essentiel du rituel, symbole de pureté.

L'eau est une des rares substances à exister dans la nature sous les trois formes: gaz, liquide et solide.

Les eaux de surface, riches en composés organiques et autres substances chimiques, sont dirigées vers des stations de traitement en vue de leur purification et de leur potabilité. Ces substances doivent être éliminées au maximum afin de prévenir les problèmes de qualité liés essentiellement à la formation de sous-produits organo halogénés potentiellement toxiques [1].

En Algérie, les eaux superficielles, notamment dans le cas des eaux alimentant les barrages, ont une concentration élevée en matières organiques, suite à la nature torrentielle des pluies. Ces eaux brutes sont la source d'alimentation des différentes stations d'épuration des eaux potables.

C'est le cas de notre étude qui a porté sur le suivi de la qualité des eaux brutes alimentant la station d'épuration située à Hammadi-Krouma, dans la wilaya de Skikda.

Le traitement conventionnel de clarification des eaux brutes au niveau de ces stations, qui pourrait efficacement éliminer ces macromolécules n'est pas toujours suffisant. Il nécessite des conditions optimales souvent peu compatibles avec les conditions pratiques d'exploitation et de traitement ainsi qu'avec les critères de potabilité [2-3].

Les procédés utilisant l'adsorption constituent alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base des stations d'épuration.

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité. Mais, en Algérie, son emploi reste limité, du fait des difficultés de son coût élevé et de sa régénération [4].

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants comme l'alumine

activée [5], ou comme certaines résines macromoléculaires [6], ou également certains composés minéraux, en particulier et surtout les argiles.

Il est en effet bien connu que les bentonites, qui sont des argiles, furent les premiers adsorbants utilisés empiriquement pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides [7-8].

Pour notre part, notre choix s'est porté sur de nouveaux adsorbants synthétisés au laboratoire, nous avons opté pour un nano- polymère, en occurrence le poly cation Al_{13} et de le comparer à des adsorbants connus et utilisés auparavant, tels que le charbon actif commercial et le charbon activé à base de noyaux de dattes préparé également au laboratoire

Le but de notre étude est donc, de voir les capacités de rétention vis-à-vis du phénol et du fer, d'une part de notre nano polymère le poly cation Al_{13} , et d'autre part les autres adsorbants retenus à savoir d'un charbon activé à base de noyaux de dattes et d'un charbon actif commercial en grain (Norit), et dont quelques propriétés auront été préalablement déterminées.

Il faut noter que, concernant l'évolution des rendements d'élimination des phénols, l'influence de divers paramètres réactionnels, tels que la masse d'adsorbant ou d'adsorbât, le pH et le temps de réaction, sera prise en compte. Nous pourrons ainsi évaluer différents paramètres relatifs aux lois et aux cinétiques des réactions charbon activé de noyaux de dattes - charbon commercial - poly cation Al_{13} – phénol.

Notre étude a pour objectif l'amélioration de la qualité d'eau naturelle brute, destinée à l'alimentation en eau potable, par le biais de différents coagulants et adsorbants utilisés pour la clarification de cette eau d'alimentation.

On s'intéressera ainsi à l'élimination de différents micros polluants organiques et minéraux au cours de la phase de clarification.

Notre travail consistera essentiellement à étudier l'évolution de divers paramètres physico-chimiques de la qualité des eaux, au niveau de la station de traitement et d'épuration des eaux de Hammadi Krouma de la wilaya de Skikda.

Dans un premier temps, il s'agira de comparer l'efficacité de certains coagulants : le sel d'aluminium utilisé par la station, et notre poly cation Al_{13} de synthèse en solution, sur l'élimination de plusieurs contaminants (matière en suspension, matière organique etc ...).

Dans un second temps, afin d'améliorer la qualité de l'eau, nous testerons d'autres adsorbants tels que le poly cation Al_{13} en poudre synthétisé, le charbon actif à base de noyaux de dattes et le charbon actif commercial Norit.

Ce travail se compose de huit chapitres.

Nous décrivons dans un premier chapitre, les principaux constituants des eaux naturelles, en insistant notamment sur les propriétés particulières des eaux de surfaces.

Le deuxième chapitre rappelle les différents types de traitement de l'eau destinée à la consommation, en détaillant les traitements physico chimiques et les traitements biologiques.

Le chapitre trois porte, sur le procédé de coagulation-floculation, qui était une étape clé dans la production de l'eau potable.

Le phénomène d'adsorption est décrit en chapitre quatre, en insistant sur la préparation des adsorbants que sont le poly cation Al_{13} , le charbon activé à base de noyaux de dattes et le charbon actif en grain.

Le chapitre cinq est consacré à la description et le fonctionnement de la station de traitement Hammadi Krouma de la ville de Skikda.

L'origine et la qualité des eaux d'appoint de la station de traitement des eaux Hammadi Krouma de la ville de Skikda, sont données dans le chapitre six.

Le chapitre sept est consacré aux essais de coagulation-floculation par le poly cation Al_{13} sur les eaux brutes de la station de traitement Hammadi Krouma de la ville de Skikda. Les résultats obtenus sont également comparés à ceux établis avec le sulfate d'aluminium, coagulant utilisé traditionnellement à la station de traitement de Skikda.

Le chapitre huit est consacré aux essais expérimentaux relatifs à l'adsorption en mode statique du phénol sur le poly cation Al_{13} , sur le charbon actif commercial et sur le charbon activé à base de noyaux de dattes. L'application des modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich avec les résultats expérimentaux obtenus est également donnée dans ce chapitre.

Enfin par une conclusion, où la synthèse des résultats obtenus lors de la clarification de l'eau est présentée suivant les différents paramètres considérés.

I.1. Introduction

Les eaux de surfaces englobent toutes les eaux, circulantes ou stockées, qui existent à la surface du continent. De ce fait, elles sont exposées, par leur contact, à toute sorte de pollution (que nous pouvons imaginer). La présence dans ces eaux, de différentes substances en suspension, organiques et inorganiques, provenant de déchets domestiques ou industriels, leur confèrent un statut 'd'eaux polluées'.

I.2. Origine des eaux de surface

Elles ont pour origine:

- Soit à partir des nappes profondes, dont l'émergence constitue une source de ruisseau, de rivière;
- Soit à partir des eaux de ruissellement.

Ces eaux se rassemblent en cours d'eau, caractérisés par une surface de contact eau-atmosphère, toujours en mouvement et une vitesse de circulation appréciable.

Elles peuvent également se retrouver stockées en réserves, naturelles (ce sont les lacs) ou artificielles (ce sont les retenues, les barrages) caractérisés par une surface d'échange eau-atmosphère quasiment immobile, une profondeur qui peut être importante et un temps de séjour appréciable [1].

I.3. Caractéristiques générales des eaux de surface

La composition chimique des eaux de surface est variable, et dépend de la nature des milieux traversés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs de ces milieux. En plus, ces eaux se chargent de gaz dissous de l'atmosphère (O_2 , N_2 , CO_2) par simple contact, favorisant l'échange entre la surface eau-atmosphère.

Il faut noter donc, que ces eaux de surface se caractérisent par:

- La présence quasi générale de gaz dissous, en particulier l' O_2 ,
- Une concentration importante en matières en suspension, tout au moins pour les eaux courantes. Ces matières en suspension sont très diverses, allant des particules colloïdales aux éléments constitutifs entraînés par les rivières en cas d'augmentation du débit. Dans le cas des eaux de barrages, le temps de séjour provoque une décantation naturelle des éléments les plus grossiers : la turbidité résiduelle est alors colloïdale,
- La présence de matières organiques d'origine naturelle, provenant de la décomposition

des organismes végétaux et animaux, vivant à la surface du bassin versant ou dans les cours d'eau.

➤ La présence de plancton : les eaux de surface sont le siège d'un développement important de phytoplancton (algues...) et de zooplancton. Dans certaines conditions, une vie aquatique intense peut se développer : développement de végétaux saprophytes, de poissons,

➤ Les variations de certains paramètres; ces variations peuvent être journalières (dus aux différences, des températures, de l'ensoleillement) ou saisonnières (selon les variations climatiques: température, fonte des neiges); il faut retenir également la peuvent être aléatoires, après des pluies soudaines, des orages, ou des pollutions accidentelles.

Dans les retenues d'eau de surface, la qualité de l'eau varie, de la surface de l'eau jusqu'au fond de la retenue et, dépend de certains facteurs tels que : O₂, Fe, Mn

Oxydabilité, plancton). Le profil de chacun de ces paramètres varie lui-même en fonction des périodes de l'année,

➤ La pollution organique, conduisant souvent à l'eutrophisation des eaux [1].

I.4. Quelques paramètres des eaux de surface

Les eaux de surface sont en relation très étroites avec certains paramètres, qui permettent leurs études; parmi ces paramètres on peut citer les principaux, qui sont:

➤ La température : elle est variable suivant les saisons;

➤ La turbidité, due aux matières en suspension;

➤ La couleur, liée aux MES (argiles, algues);

➤ Le Fer et le manganèse divalents à l'état dissous : généralement, ils sont absents sauf en profondeur des pièces d'eau en état d'eutrophisation;

➤ La minéralisation globale : elle varie en fonction des milieux, des rejets (domestiques et industriels), des précipitations;

➤ Du CO₂ agressif : qui est généralement absent;

➤ De l'O₂ dissous : le plus souvent, sa concentration est au voisinage de la saturation. A noter son absence dans les eaux très polluées;

➤ Le H₂S : généralement absent;

➤ Le NH₄⁺ : qui est surtout présent dans les eaux très polluées;

➤ Les Nitrates : peu abondant en général;

➤ La Silice : avec une teneur en général modérée;

➤ Les micro-polluants minéraux et organiques : présents surtout dans les eaux des pays

développés[1], mais sont susceptibles de disparaître rapidement après la suppression de la source responsable;

- les éléments vivants : tels que les bactéries (dont certaines sont pathogènes), les virus, le plancton (animal et végétal);
- les solvants chlorés : rarement présents [1].

I.5. Potabilité des eaux de surface

Elles sont rarement potables à l'état brut, et donc sans aucun traitement préalable. Outre les éléments constitutifs, les eaux de surface sont généralement bactériologiquement polluées.

De plus, elles peuvent présenter plusieurs autres pollutions d'origines diverses:

- D'origine urbaine : les eaux usées provenant des latrines et des fosses septiques;
- D'origine industrielle : les polluants et les micro polluants organiques (hydrocarbures, solvants, produits de synthèse, phénols) ou inorganiques (métaux lourds, ammoniac, produits toxiques);
- D'origine agricole : les engrais et les produits phytosanitaires (pesticides, herbicides) entraînés par les eaux de pluies et le ruissellement. Il faut également ajouter les rejets organiques (déjections) dus à la présence d'élevages importants [1].

I.6. Qualité des eaux de surface

La qualité d'une eau doit répondre à certains critères physico-chimiques et bactériologiques:

✓ la qualité physique et chimique :

Une eau de consommation ne doit être ni trouble, ni colorée. Cependant, à part les eaux souterraines et celles de certaines sources, la couleur et la turbidité sont des conditions qu'on trouve généralement dans l'eau brute et qui ne peuvent être modifiées que par traitement.

Le consommateur exige ainsi, que l'eau n'ait, ni goût ni odeur pouvant être décelés. Ceux-ci sont dus à la présence de certaines substances chimiques ; leur correction entre dans le domaine du traitement des eaux.

✓ la qualité bactériologique :

L'eau contaminée par les excréta est susceptible de transmettre des maladies gastro-intestinales. La qualité bactériologique se mesure donc par la présence de microorganismes

indicateurs de pollution, vivant normalement dans l'intestin. Ce sont les microorganismes du groupe des coliformes totaux, des coliformes thermo tolérants, des entérocoques.

I.7. Caractéristiques d'une eau potable

Une eau potable est une eau propre à la consommation, donc dépourvue de tous les éléments nocifs. Elle doit être :

➤ Limpide, incolore, inodore, fraîche (7-12°C). Ces qualités sont facilement décelées par nos sens. Nous rejetons d'instinct une eau trouble (matières ou microbes en suspension), colorée, mal odorante (fermentation);

➤ Aérée, contenant 30cm³ de gaz par litre. Sachant que l'eau bouillie est indigeste;

➤ Pourvue d'une faible proportion de sels minéraux (carbonates, sulfates, chlorures) qui lui donnent une saveur faible mais agréable, et une certaine valeur nutritive.

➤ L'eau ne doit pas contenir plus de 0,50g/l de sels minéraux. Une eau trop salée est purgative. Trop riche en calcaire (eau dure) ou en sulfate de chaux (eau séléniteuse), elle cuit mal les légumes, dissous mal le savon;

➤ Dépourvue de matières organiques, dont la présence est un indice de souillure.

➤ On en tolère 5mg/l au maximum. (Ces matières décolorent le permanganate de potassium à l'ébullition). Ces matières organiques sont favorables au développement des microbes, et en plus, leur putréfaction, donnent une odeur désagréable et des produits de réactions toxiques [2].

➤ dépourvue de germes, de vers, de parasites et de microbes pathogènes. L'eau potable n'est pas stérile. On y tolère de 100 à 1000 bactéries non pathogènes par cm³. Par contre elle ne doit contenir ni germes parasitaires (kystes d'amibes, oeufs d'ascaris, d'oxyures), ni microbes pathogènes (bacilles typhiques, vibrion cholérique, bacille dysentérique, virus de la poliomyélite). La présence de colibacilles, hôtes habituels du gros intestin ou du colon (d'ou son nom) indique une souillure par des excréments. On doit rejeter toute eau renfermant des colibacilles. Toute fois, on tolère jusqu'à 50 colibacilles par litre, soit 0,05/cm³.

En effet, en comparant les résultats des analyses régulièrement effectuées, la brusque augmentation du nombre de colibacilles indique une contamination dangereuse (puits ou conduit d'eau potable mis en communication avec un conduit d'eau d'égout fissurée par exemple, origine fréquente des épidémies de typhoïde [3,9].

I.8. Paramètres organoleptiques des eaux

I.8.1. Couleur

Une eau naturelle, même une fois traitée n'est jamais rigoureusement incolore (si on la compare, par exemple à une eau distillée). Pour l'eau potable, le degré de couleur maximale acceptable est de 15 UCV [3].

Elle peut être due à certaines impuretés minérales (fer) mais également à certaines matières organiques (acides humiques, fulviques). Elle doit être éliminée pour rendre l'eau agréable à boire. L'élimination de la couleur s'accompagne également de celles de certaines matières organiques indésirables (précurseurs de composés haloformes). Cette élimination devra alors être effectuée à l'usine de traitement avant l'entrée de l'eau dans le réseau.

I.8.2. Turbidité

La turbidité traduit la présence de matières étrangères en suspension dans l'eau et éveille la méfiance et la répugnance du consommateur. En outre, elle nuit au rendement de la filtration et risque de diminuer l'efficacité de la désinfection, le contact entre les germes pathogènes et l'agent désinfectant étant défavorisé. L'un des buts primordiaux du traitement est de réduire la turbidité.

L'effet bactéricide de l'eau de javel est en plus neutralisé, et l'acide hypochloreux (HClO) ne se forme pas dans le cas d'une turbidité élevée et contenant des matières organiques.

D'après les normes OMS la turbidité maximale acceptable est de 5 NTU (car elle est alors perceptible) et l'objectif est d'arriver à une teneur égale ou inférieure à 1. Les eaux convenablement filtrées et désinfectées ont des turbidités inférieures à 0,5 NTU.

Dans le réseau, une turbidité élevée de l'eau révèle les problèmes suivants :

- une précipitation du fer, de l'aluminium ou du manganèse due à une oxydation dans le réseau;
- des précipités formés par l'effet de post-floculation dans le réseau (effort persistant du floculant et polymérisation non achevée) qui dégradent la qualité organique [4].

I.8.3. Température

Pour l'eau potable, la température maximale acceptable est de 15°C, car on admet que l'eau doit être rafraîchissante. Dans les eaux naturelles et au dessus de 15°C, il y a risque de croissance accélérée de micro-organismes, d'algues, entraînant des goûts et des odeurs désagréables, ainsi qu'une augmentation de la couleur et de la turbidité. Les variations de

température saisonnières peuvent affecter les eaux, surtout quand elles sont superficielles [3]. Une température élevée peut favoriser des goûts et des odeurs désagréables. De plus elle accélère la plupart des réactions physico-chimiques.

I.8.4. Goûts et Odeurs

Les eaux de consommation doivent posséder un goût et une odeur « non désagréable ». La plupart des eaux, qu'elles soient ou non traitées, dégagent une odeur plus ou moins perceptible et ont une certaine saveur.

Ces deux propriétés, purement organoleptiques, sont extrêmement subjectives et il n'existe aucun appareil pour les mesurer. Selon les physiologistes, il n'existe que quatre saveurs fondamentales : salée, sucrée, aigre et amère.

Les odeurs sont causées par la présence dans l'eau de substances relativement volatiles. Ces substances peuvent être inorganiques comme le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de soufre SO₂ ou le sulfure d'hydrogène H₂S ; ou organiques comme les esters, les alcools, les nitrites, les dérivés aromatiques et des composés plus ou moins bien identifiés résultant de la décomposition de matières animales ou végétales (comme les algues) ou encore dus à la pollution [3].

I.9. Paramètres affectant la qualité organoleptique

I.9.1. Ammonium (NH₄⁺)

Il est important d'éliminer l'ammonium avant l'introduction de l'eau dans le réseau parce qu'il réagit avec le chlore pour produire des chloramines, qui sont des désinfectants moins efficaces, et peuvent provoquer des goûts désagréables. Certaines bactéries prolifèrent aussi en transformant l'ammonium en nitrites puis en nitrates.

L'ammonium n'a pas d'effet appréciable sur la santé du consommateur, mais sa présence dans les eaux est un indicateur de pollution. Dans les eaux profondes, sa présence peut également être due aux conditions réductrices régnant dans une nappe. Il doit être éliminé dans les eaux de consommation car c'est un élément qui peut permettre à certaines bactéries de proliférer dans les réseaux de distribution [5].

I.9.2. Nitrates et Nitrites (NO_3^- et NO_2^-)

Les nitrates proviennent de l'oxydation complète de l'azote organique et les nitrites de l'oxydation incomplète. Les principales sources de pollution sont l'utilisation des engrais, la fabrication d'explosifs, l'industrie chimique et alimentaire. La teneur en nitrates de l'eau est généralement plus élevée que celle des nitrites. Une forte concentration en nitrites indique une pollution bactériologique par suite de l'oxydation de l'ammoniac.

Aucun traitement classique de l'eau ne modifie considérablement la teneur en nitrates. L'exposition à des fortes teneurs en nitrate augmente la concentration des nitrites salivaires. La réduction des nitrates en nitrites est optimale à $\text{pH} > 4,6$. Cette plage s'obtient chez les enfants et les malnutris.

Les nitrites jouent un rôle très important dans le cycle de l'azote. Sous l'action de bactéries de type nitrobacter (autotrophes et strictement aérobies), les nitrites sont rapidement oxydés en nitrates. Ces derniers sont donc le produit final de l'oxydation des dérivés azotés. En plus de ces effets sur la qualité organoleptique, il a été reconnu que l'eau chargée en nitrates employée pour des biberons de lait en poudre était susceptible de faire apparaître chez les nourrissons une cyanose liée à la formation de méthémoglobine. Cette intoxication provoquée par l'absorption de petites doses de nitrates est en réalité due aux nitrites formés par réduction des nitrates sous l'influence d'une action bactérienne. Cette intoxication se traduit par une anoxie dont l'importance est fonction de la quantité de nitrites formés. Quant aux nitrites, la toxicité est très significative en raison de leur pouvoir oxydant. Les nitrites peuvent entraîner une méthémoglobinémie comme cela a été indiqué à propos des nitrates.

Les nitrites inhiberaient l'activité biologique de certaines vitamines (A, E, B6...). En milieu acide ($\text{pH} = 1$ à 5), pH stomacal normal, les nitrites réagissent avec les amines primaires, secondaires et tertiaires généralement d'origine alimentaire pour donner les nitrosamines réputés cancérigènes [6].

I.9.3. Matières organiques

D'origine naturelle, les matières organiques proviennent de la décomposition des organismes végétaux et animaux, après leur mort, et qui vivent à la surface du bassin versant ou dans la rivière.

Elles constituent une source nutritive essentielle pour la prolifération bactérienne, le contenu en éléments organiques carbonés est aujourd'hui considéré comme un facteur

primordial dans la maîtrise de la qualité micro biologique de l'eau dans le réseau. Ces matières réagissent avec le chlore et affectent le goût et l'odeur [6].

I.9.4. Fer et manganèse

Ce sont des impuretés minérales sans effets appréciables sur la santé. Ces métaux peuvent provoquer une coloration et sont à l'origine de dépôts dans les réseaux. Des corrosions peuvent en résulter. Par ailleurs ils affectent les paramètres organoleptiques comme d'autres métaux, tels que le cuivre, l'aluminium et le zinc.

Dans les eaux de surface, le fer et le manganèse se trouvent en général à l'état oxydé et précipité ; ils sont donc éliminés par les traitements classiques de clarification [1].

I.9.5. Phosphates

On retrouve assez souvent des phosphates dans les eaux et, habituellement la quantité ne dépasse pas 1mg/l en PO_4^{3-} . Dans l'eau de puits, la présence de phosphates peut être liée à une contamination par infiltration en provenance de fosses d'aisance ou de fumier. Dans le cas des eaux de surface ou des nappes, Il peut s'agir d'infiltration d'eaux résiduaires industrielles ou d'eau de puits ayant traversé des terres cultivées renfermant des engrais phosphatés. Les phosphates sont des anions qui s'attachent très facilement aux minéraux du sol.

Dans certaines régions, et en particulier dans les zones phosphatiques, la plupart des eaux renferment des traces de phosphates dues à la nature des terrains.

Le phosphore joue un rôle important dans le développement des algues, il est susceptible de favoriser leur développement dans les réservoirs et les grosses canalisations.

Enfin les phosphates rencontrés, peuvent aussi provenir d'un traitement des eaux (poly phosphates). On peut admettre jusqu'à 1 mg de en PO_4^{3-} par litre, surtout si la présence de phosphates n'est pas liée à une pollution humaine ou animale.

Cependant, des doses supérieures peuvent être tolérées sans danger. La réglementation française prévoit que la teneur en en PO_4^{3-} de l'eau livrée à la consommation ne dépassera pas 5 mg/l [1].

Les phosphates dégradent les qualités organoleptiques de l'eau (odeur, saveur, turbidité, couleur), bouleversent les conditions d'utilisation, ne serait ce qu'en raison de son aspect inesthétique (putréfaction).

I.9.6. Gaz dissous

L'H₂S est révélateur de conditions anaérobies, et d'un potentiel d'oxydoréduction trop bas ; il provoque de mauvaises odeurs et peut être à l'origine de la corrosion. Il doit être éliminé [1].

I.9.7. Sulfates (SO₄²⁻)

Les sulfates sont naturellement présents dans divers minéraux et ont de nombreuses applications commerciales, principalement dans l'industrie chimique. Leur présence dans l'eau peut provenir des effluents industriels et de dépôts d'origine atmosphérique, mais les concentrations les plus élevées se rencontrent généralement dans les eaux souterraines et sont d'origine naturelle.

L'ion sulfate est l'un des anions les moins toxiques, toute fois des concentrations élevées peuvent avoir un effet purgatif ou entraîner une déshydratation et une irritation gastro-intestinale. La présence de sulfates dans l'eau de boisson peut aussi lui communiquer un goût perceptible et contribuer à la corrosion du réseau de distribution.

Les doses de 1 à 2g de sulfates provoquent des effets purgatifs légers chez l'adulte et, chez l'enfant et le nourrisson la dose est de 21mg/kg. L'organisme humain s'adapte à des concentrations plus élevées en sulfates de l'eau de boisson.

Les seuils de détection gustative sont de 200-250 mg/l pour Na₂SO₄, 250- 900mg/l pour CaSO₄, 400-600 mg/l pour MgSO₄ [7].

I.9.8. Chlorures (Cl⁻)

La présence de chlorures dans l'eau de boisson peut être attribuée à des sources naturelles, aux eaux d'égouts et aux effluents industriels, à la pollution provenant du salage des routes et à des intrusions salines.

Une concentration élevée de chlorures affecte le goût de l'eau et, accélère la corrosion des métaux dans le réseau en fonction de l'alcalinité de l'eau. Cela peut entraîner une augmentation de la concentration de certains métaux dans l'eau [1].

I.9.9. Chlore (Cl₂)

C'est un désinfectant utilisé dans le traitement de l'eau dans le but de tuer ou d'enlever les organismes capables de donner une infection. Il affecte le goût et l'odeur de l'eau. Le chlore est toxique pour l'homme et les animaux à forte dose. Les kystes tels que les

protozoaires, agent de l'amibiase ne sont pas détruits par le chlore et ils ont une résistance très caractérisée au chlore et doivent être éliminés par la filtration.

I.9.10. Potentiel Hydrique (pH)

Ce paramètre est très important dans notre étude car, non seulement il contrôle la corrosion, mais montre aussi la stabilité de l'eau. Le pH est lié à tous les paramètres de qualité de l'eau.

Aux pH inférieurs à 7 et dans les eaux polluées par les dérivés soufrés, il se forme le sulfure d'hydrogène (H₂S), qui donne à ces eaux une odeur « d'œuf pourri » [7].

Il faut noter que l'action bactéricide du chlore augmente ou tend à augmenter pour les valeurs faibles du pH de l'eau, en particulier une augmentation de la teneur en CO₂, produisant une baisse du pH ; pour les eaux ayant une alcalinité, l'action du chlore sera plus grande pour les eaux contenant plus de CO₂ que celle en contenant moins.

I.9.11. Solvants chlorés

Ils ont pour origine les rejets industriels l'injection en puits perdus, la lixiviation de charge. Ils sont cancérigènes ou mutagènes. On peut citer pour cela les produits suivants: le tétrachlorure de carbone ; le 1,2 dichloroéthane ; le 1,1 dichloroéthène et le 1,1,1trichloroéthane [4].

I.9.12. Phénols et dérivés

Ils sont l'indice d'une pollution industrielle. Leur nuisance la plus marquante est le goût du chlorophénol, qui apparaît dans l'eau en présence de chlore pour des teneurs extrêmement faibles. Si normalement il suffit de réduire la teneur en phénol pur à 1µg/l pour être à l'abri des goûts, on peut dans certains cas déceler des traces de goûts de chlorophénol avec une teneur de 0,1 à 0,01µg/l. Le seuil de détection organoleptique de chlorophénol est largement inférieurs aux valeurs qui seraient dangereuses pour la santé des consommateurs : on éliminera ces substances jusqu'à les rendre indétectables au goût [1].

I.9.13. Hydrocarbures

Ces substances sont susceptibles de polluer l'eau ; elles ont pour sources les rejets pétroliers, d'huiles de vidanges, d'effluents de différentes industries ou d'usines à gaz de vapeurs.

Les hydrocarbures aromatiques sont particulièrement solubles. Parmi ces substances les plus fréquents se trouvent : le pétrole, le kérosène, l'essence, le mazout, le fuel, les huiles ou les lubrifiants. Leur biodégradabilité est complexe et diverse; elle est lente pour les eaux de surface et longue pour les eaux souterraines. Leur nuisance se manifeste par, l'apparition de goûts et d'odeurs, pour des seuils extrêmement variables suivant les produits (0,5µg/l pour l'essence, à 1mg/l pour les huiles et les lubrifiants). Quant à leur toxicité, elle serait à craindre dans les eaux de boisson pour des doses supérieures aux seuils d'apparition de goûts et d'odeurs. On a constaté des affections cutanées dues à des produits d'addition du mazout [1].

I.9.14. Pesticides ou herbicides

Ce sont des produits phyto- sanitaires, et donc d'origine agricole; ils sont destinés à la protection, à l'amélioration de la production végétale et à la préservation des récoltes. Ils sont entraînés par les eaux de pluie ou de ruissellement. Ce sont des produits toxiques et peuvent affecter le goût et l'odeur à une certaine dose.

En 1993, la dégradation de la qualité de l'eau du réseau d'EDM était attribuée à la présence de pesticides (DDT : Dichloro diphenyl trichloroethane)

I.9.15. Impuretés de nature biologiques

Les bactéries constituent une source de contamination de nature biologique. La flore d'origine fécale, provenant des rejets d'eaux résiduaires urbaines effectués dans l'environnement, sert de test de contamination des eaux.

Le développement de germes banals peut créer de graves problèmes dans le réseau de distribution : comme la consommation d'oxygène dissous, la corrosion, l'apparition de mauvais goûts... [1].

Les eaux de surfaces contiennent de nombreux organismes constituant le phytoplancton et le zooplancton. Plusieurs de ces organismes, dont certains actinomycètes et certains cyanophycées, sécrètent des composés (comme la géosmine) donnant à l'eau un goût et une odeur désagréable.

La contamination de nature biologique des eaux est due à la présence de divers microorganismes, parmi lesquels se trouvent les bactéries, les moisissures, les levures et les virus. Le dénombrement de ces microorganismes, est particulièrement basé sur l'étude des germes totaux, selon la norme AFNOR, qui les définit comme étant les microorganismes revivifiables à 37°C (Bactéries, moisissures, levures) [8].

Certaines bactéries sont susceptibles de se transformer en une structure spécifique, type anaérobie sulfite-réductrices et caractérisée par une grande résistance et se développant à 37°C, appelée spore. Aussi, la recherche et le dénombrement des spores de ces bactéries, ou de leur seule forme sporulée, permettent d'avoir des indications très variées sur la qualité des eaux et leurs aptitudes à diverses utilisations. La méthode décrite dans la norme AFNOR peut permettre de contrôler l'efficacité d'une filtration (naturelle ou mise en œuvre dans le traitement), d'apprécier l'état de propreté d'un réseau, d'envisager l'éventualité (mais pas la certitude) d'une pollution fécale, notamment ancienne, ou encore d'amorcer la recherche de certaines espèces constituants plus particulièrement des nuisances pour la santé des consommateurs.

Les sulfates et les chlorures participent indirectement à leur cycle et au développement des corrosions biologiques. Ces bactéries favorisent la formation de sulfure d'hydrogène, par réduction des sulfates, qui donne un goût et une odeur désagréable à l'eau [8].

Enfin, il faut signaler que la présence de champignons peut être à l'origine de certains problèmes tels que, le goût, certaines réactions allergiques, voir même de toxicité (par voie d'inhalation uniquement).

Quant à la présence des algues, caractérisées par une forte variation saisonnière dans certaines eaux superficielles, elles parviennent à franchir parfois les filières de traitement notamment lorsque la charge dans la source est très élevée, elles apportent des teneurs élevées en matières organiques et génèrent une sapidité de l'eau.

I.10. Traitements adaptés pour l'élimination des paramètres organoleptiques

Les procédés utilisés pour rendre l'eau potable ont aussi pour but de corriger les paramètres organoleptiques en dehors de la température avec laquelle les acteurs de l'eau peuvent difficilement agir. Les efforts doivent donc se porter sur d'autres paramètres, qui évoluent en fonction de la température [9].

Les principales techniques utilisées sont :

I.10.1. Coagulation-floculation

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, il peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. L'agrégation des particules déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres, constitue la floculation. Elle conduit à la formation de flocons, ou floc, capables d'être

retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau.

La coagulation-floculation permet la neutralisation des colloïdes de l'eau et leur adsorption à la surface des précipités formés lors de la floculation. Certaines substances dissoutes peuvent également être adsorbées sur le floc. La coagulation-floculation ont pour but d'enlever la couleur, la turbidité, les algues, les bactéries, certaines substances responsables de goûts et odeurs.

I.10.2. Charbon actif

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau par élimination de matières organiques responsables de goûts, d'odeurs et de couleur [11].

Référence bibliographique

- [1] Chimie de l'environnement (air, eau, sols, déchets), traduction et adaptation de l'allemand par CLAUD BLIEFERT et al 1^{er} édition 2^{ème} tirage 2003
- [2] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 100 – 1
- [3] Dégremont 9^{ème} édition – 1989 - Mémento technique de l'eau
- [5] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 270– 1
- [6] L'environnement NATHAN, J-F.BEAUX édition Décembre 2002
- [7] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 170 – 1
- [8] Le Guide des Analyses de l'Eau potable - Jean-Luc Potelon 1989.
- [9] L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).
- [10] Mémento des techniques de l'eau, Tome 2, Degremont.
- [11] Jean-claude boeglin lutte contre la pollution technique de l'ingénieur G1 250
Traitement des eaux

II.1. Introduction

Une eau, avant d'être traitée, doit être débarrassée de la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature et la dimension constitueraient un gêne pour les traitements ultérieurs. Dans le cas d'une eau potable [1], les prétraitements sont principalement deux types :

II.1. Traitement Physico - Chimique

II.1.1. Prétraitement Mécanique

➤ Le dégrillage

Le premier poste de prétraitement, permet de protéger les ouvrages aval de l'arrivée de gros objets susceptibles de provoquer des bouchages dans les différentes unités de traitements. Ceci permet également de séparer et d'évacuer facilement les matières volumineuses charriées par l'eau brute qui pourraient nuire à l'efficacité des traitements suivants, ou en compliquer l'exécution. Le dégrillage est avant tout destiné à l'élimination de gros objets, morceaux de bois, etc [1].

Il existe deux types de dégrillages :

➤ Le dégrillage grossier

Il épure l'eau avec des grilles espacées de quelques millimètres pour retirer les déchets dont le volume est supérieur à 2 ou 3 cm [2].

➤ Le dégrillage fin

Constitué de grilles encore moins espacées, il va éliminer les déchets d'un volume supérieur à 1cm [2].

➤ Le tamisage

C'est une opération très générale sur les effluents chargés en MES. Il est réservé à des supports minces, à orifices circulaires, ou sensiblement carrés, ou à mailles croisées, offrant un passage généralement inférieur à 3mm. On distingue habituellement :

➤ Macro tamisage

Les éléments filtrants sont constitués de toiles perforées, ou le plus souvent, de toiles à

mailles croisées en acier inoxydable ou en tissu synthétique, présentant des ouvertures de 0.15 à 2mm.

➤ **Micro tamisage**

Les toiles filtrantes, en tissu synthétique, ont des ouvertures de mailles de 30-40 µm à 150 µm. [2].

II.1.2. Prétraitement chimique (Pré oxydation-Pré chloration)

A l'issue du prétraitement, nous avons une eau relativement propre mais qui contient encore des particules colloïdales en suspension et des matières organiques en solution, il nous arrive souvent de consommer de l'eau dans le thé, le café, ou le lait. Ces produits sont des eaux chargées en matières organiques, mais on sait qu'elles s'oxydent spontanément en présence d'air. On va donc les détruire dans la mesure du possible par un pré oxydation.

Celle-ci peut être faite de trois façons différentes :

- ✓ Ajout de chlore ou pré chloration ;
- ✓ Ajout de dioxyde de chlore ;
- ✓ Ajout d'ozone ou pré ozonation.

➤ **Le chlore**

C'est le réactif le plus économique, cependant il a comme inconvénient de former avec certains micropolluants des composés complexes avec les phénols de type chlorophénol dont le goût et l'odeur sont désagréables.

On préfère donc parfois utiliser le dioxyde de chlore qui coûte plus cher mais qui n'a pas les inconvénients de l'oxydation par chlore cités ci-dessus. Ce type de traitement est cependant réservé à des cas spécifiques. En effet, l'utilisation du dioxyde de chlore présente, lui aussi des inconvénients non négligeables. Premièrement, il est sans effet sur l'ammonium, puis le dioxyde de chlore dans l'eau se décompose à la lumière, ce qui entraîne une augmentation importante du taux de traitement.

En traitement des eaux potables, le domaine d'utilisation principal de l'ozone est la désinfection. L'ozone présente en effet des propriétés bactéricides et virulicides qui en font un excellent réactif pour la désinfection des eaux.

Toutefois, de part ses propriétés oxydantes, il peut être aussi utilisé à d'autres fins en prétraitement. Il existe des techniques de prétraitements spécifiques où l'ozone est associé à un traitement physique de flottation. L'ozone est un gaz instable qui nécessite d'être produit

in-situ dans des ozoneurs soit à partir d'air sec, soit à partir d'oxygène pur [1].

II.1.3. Coagulation-Floculation

Cette étape du traitement est essentielle pour l'obtention d'une eau de bonne qualité. C'est celle qui conditionne le bon déroulement des étapes suivantes que sont principalement la décantation, la filtration et la désinfection [3].

II.1.3.1. La coagulation

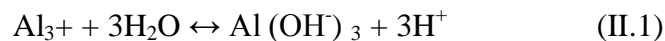
A pour objectif d'agglomérer les particules entre elles. Les colloïdales sont en effet naturellement maintenues en suspension sous l'action des forces électrostatiques de répulsion. Pour rompre ces forces et déstabiliser les colloïdes, on injecte des réactifs appelés « coagulants » qui conduisent à la formation de précipités insolubles appelés « floccs » capables de décanter. L'injection du réactif se fait dans un compartiment sous forte agitation. Les réactifs utilisés sont des sels de fer et d'aluminium (sulfate d'aluminium, aluminate de sodium, sulfate ferreux ou ferrique, chlorure ferrique, etc.) [3].

II.1.3.2. La floculation

A pour objectif d'accroître le volume, le poids et la cohésion du floc formé. Dans un compartiment distinct de celui de la coagulation, on réalise une agitation lente qui permet grâce à l'injection d'un réactif appelé « flocculant », l'agglomération des floccs et donc leurs grossissements. Les réactifs généralement utilisés sont la silice activée, les alginates de sodium et les poly électrolytes [4].

II.1.3.3. Principaux coagulants

Sels d'aluminium

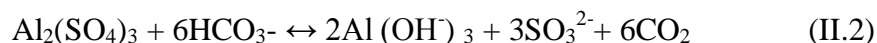


Le sulfate d'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Il peut se présenter sous formes de :

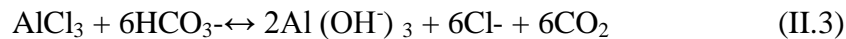
- ✓ Sulfates d'alumine qui est une poudre qui devra être mise en solution ;
- ✓ Liquide qui contient 630g de sulfate d'alumine avec une densité de 1320g/l de solution.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est un réactif liquide qui a une densité de 1160g/l de solution, c'est un sulfate d'alumine modifié notamment du point de vue de son acidité [5].



Les polychlorures d'aluminium

On distingue sous cette appellation des réactifs qui ont pour formule $Al_m(OH)_n Cl_{(3m-n)}$.



Sels de fer

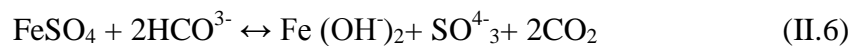


Chlorure ferrique $FeCl_3$

C'est un réactif liquide de couleur brun dont la densité est de 1450g/l de solution.



Sulfate ferreux $FeSO_4$



N.B : Ceux sont tous des réactifs acides qui vont conduire à une diminution du pH de l'eau à traiter qui sera plus ou moins importante en fonction de la minéralisation des eaux.

Dans certains cas, afin d'améliorer le processus de floculation, l'addition d'adjuvants sera bénéfique notamment lorsque les eaux sont froides ou faiblement minéralisées.

Toutefois, les taux de traitement doivent être bien maîtrisés afin d'éviter d'augmenter le pouvoir colmatant de l'eau par excès de réactif [5].

Les adjuvants de floculation

Les plus couramment utilisés sont :

- ✓ L'aqualgine ou alginate : 0.1 à 0.5g/m³ ;
- ✓ L'amidon : 0.5 à 5g/m³ ;
- ✓ Les polymères de synthèse : 0.01 à 0.1g/m³ [5].

Facteurs influant : Les taux de traitement sont déterminés en laboratoire par la méthode de JAR-TEST. Ils peuvent être optimisés par l'utilisation de données statistiques établies à partir d'historiques d'usines ; utilisant une relation entre la valeur de matière organique ou de la turbidité et le taux de traitement appliqué sur la station [5].

II.1.4. La décantation

La décantation, est la méthode de séparation la plus fréquente des MES et colloïdes (rassemble sous forme de floes après l'étape de coagulation-floculation). Il s'agit d'un procédé de séparation solide/liquide basé sur la pesanteur.

- ✓ Il existe différents types de décanteurs parmi les décanteurs classiques et lamellaires.
- ✓ Les décanteurs classiques sont caractérisés par la surface de décanteur égal à la surface de base.

✓ Les décanteurs lamellaires consistent à multiplier dans un même ouvrage les surfaces de séparation eau/boues, disposant dans la zone de décantation des faisceaux lamellaires parallèles et inclinés par rapport à l'horizontale.

- ✓ Une décantation sera d'autant plus rapide que :
- ✓ Le diamètre et la densité des floccs seront élevés ;
- ✓ La viscosité sera faible (Température de l'eau élevée) [6].

➤ Contrôles de la décantation

L'efficacité de la décantation est souvent mesurée par la turbidité de l'eau décantée. La valeur de la turbidité ne devrait jamais excéder 3 NTU et tendre vers la valeur la plus faible (0.5 à 1 NTU).

Il est bien entendu de rappeler que la seule mesure de la turbidité n'est pas suffisante et que l'abattement de la matière organique est le critère premier pour évaluer l'efficacité de l'ensemble des étapes de la clarification [5].

II.1.5. Filtration à sable

La filtration peut jouer plusieurs rôles au sein de la filière de traitement en fonction des caractéristiques du matériau filtrant utilisé et des conditions de mise en oeuvre. Son application première est de retenir les particules en suspension dans l'eau, existant dans l'eau brute ou qu'elles aient été formées lors des étapes préalables de traitement (oxydation, coagulation-floculation). Depuis quelques années, la filtration peut aussi servir à l'élimination biologique de certains composés ou à l'adsorption de micropolluants.

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier les eaux issues de décantation en les faisant passer à travers un matériau poreux. La filtration à sable est le type de filtre le plus utilisé dans le traitement des eaux de consommation.

Le filtre à sable (épaisseur 1 à 2 m) retient les impuretés et laisse le liquide seul (filtrat). Le fonctionnement du filtre est cyclique avec des périodes alternées de filtrations et de régénérations par lavage d'eau en retour, aidé d'un soufflage d'air sur pressé.

Le filtre à sable a très peu d'action sur les particules de diamètre compris entre 1 et 5 μ m, pour les éliminer, il faudra faire une coagulation-floculation préalable [6].

➤ **Description de la filtration**

Le média du filtre lent sur sable est composé de trois couches de sables supportées par une couche de gravier. Les plus grosses particules sont arrêtées près de la surface du filtre par une couche de bio film poreuse formée de bactéries, d'algues et de protozoaires communément. Le média des filtres est composé de couches successives de CAG en surface, de sables grossiers et d'un gravier de support dans le fond.

Au niveau de la conception des filtres, la qualité de l'eau filtrée va dépendre de plusieurs paramètres :

- **Hauteur de la couche filtrante**

Plus la hauteur est importante, meilleure sera la qualité. En général, on choisira une hauteur de couche supérieure ou égale à 1000 fois la taille effective du sable.

- **Taille effective du sable**

Cette taille correspond à l'ouverture de maille théorique par laquelle passe 10% m/m des grains. Plus elle sera faible, meilleure sera la qualité du traitement. Un compromis devra néanmoins être trouvé en prenant en compte la fréquence des lavages, car plus la taille effective sera faible, plus le colmatage sera rapide. En général, la taille effective la plus couramment utilisée est de 0.95mm.

- **Forme des grains**

Une forme ronde des grains améliore la qualité du traitement : ces grains de sables s'imbriquent mieux les uns dans les autres que les grains anguleux, ce qui diminue les espaces entre les grains, et donc améliore l'effet de tamisage. On préférera donc un sable de rivière roulé par rapport à un sable de mer broyé présentant des arêtes vives.

- **Qualité de l'eau de lavage**

Le lavage doit s'effectuer à l'aide d'eau filtrée non chlorée, afin de ne pas détruire la biomasse [7].

➤ **Le contrôle de filtration**

L'efficacité de la filtration se contrôle classiquement par des mesures de turbidité sur l'eau filtrée. On peut aujourd'hui intégrer le comptage de particules.

L'abattement des matières organiques doit également être mesuré ; tout abattement inférieur à 50% entre l'eau brute et l'eau filtrée doit se considérer anormalement faible.

Toute analyse de turbidité égale ou inférieure à 0.5 NTU doit entraîner un décolmatage [8].

II.1.6. La désinfection

La désinfection est l'étape ultime du traitement de l'eau de consommation avant distribution, elle permet l'élimination des micro-organismes pathogènes de l'eau (bactéries et virus). On utilise pour cela soit un désinfectant chimique comme : le chlore gazeux, le dioxyde de chlore, eau de javel et l'ozone, soit des rayonnements ultra-violet. Cependant il peut subsister quelques germes banals car la désinfection n'est pas une stérilisation (destruction de tous les organismes vivants dans un milieu donné).

Un procédé de désinfection efficace doit avoir un effet bactéricide et rémanent pour garantir la qualité bactériologique de l'eau [6].

➤ Les désinfectants utilisés

Hypochlorite de sodium (Eau de Javel) et Hypochlorite de calcium

On a injecté l'hypochlorite de soude dans l'eau, aux valeurs de pH habituellement rencontrées, une partie de l'ion ClO^- se transforme en acide hypochloreux HClO , donc l'hypochlorite de sodium a les mêmes pouvoirs que le chlore gazeux.

L'hypochlorite de calcium sous forme de poudre, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ est utilisé lorsqu'il est impossible d'utiliser du chlore gazeux ou de l'hypochlorite de sodium [7].

II.2. Le Traitement Biologique des Eaux

Des études réalisées sur des réseaux de distribution d'eau potable d'assez grande étendue, ont permis l'observation de la variation de la qualité microbiologique des eaux transportées le long du système de distribution [9].

II-2.1. Notion de biofilm (la biomasse)

Les biofilms correspondent à des associations de microorganismes inclus dans une matrice d'exopolymère, qu'est généralement attachée à la surface de toutes sortes de matériaux, tels que les métaux, les plastiques, les particules de sols, tissus,.... Au niveau des réseaux de distribution d'eau potable, les biofilms consistent, le plus souvent, en une association de plusieurs espèces : bactéries, champignons, algues, protozoaires, contenues au

sein de dépôts de débris particuliers et de produits de corrosions. Les réseaux de distribution d'eau potable, comme tout autre environnement aqueux, peuvent être colonisés par des biofilms, malgré les conditions qui y règnent : absence de lumière, présence d'un agent biocide circulant, une faible concentration en éléments nutritifs (milieu oligotrophe) [9].

II-2-2 Origine des microorganismes

Le niveau de contamination microbiologique des eaux dans le réseau est fonction du flux de cellules issues de l'usine de traitement.

L'origine des bactéries dans les systèmes de distribution d'eau potable est souvent mal cernée

- En sortie d'usines de potabilisation, l'eau destinée à être distribuée n'est pas stérile. En effet, il existe un flux continu de microorganismes. Les bactéries sont alors celles présentes initialement dans l'eau brute à traiter et qui ont résisté au traitement. Ce phénomène peut être amplifié lors de relargage de particules de CAG, lorsque la désinfection en sortie d'usine est inefficace. Une cause indirecte de la présence de ces microorganismes : est la présence en quantité permettant leur survie, de carbone organique dissout biodégradable (CODB) ;

✓ Les réservoirs, où l'eau se trouve en contact avec l'air et où les orifices, mal protégés, peuvent permettre le passage de poussières ou d'insectes apportant des contaminations ;

✓ Le temps de séjour de l'eau dans les réservoirs ou dans les canalisations, peut être plus ou moins important ;

✓ Des contaminations externes par retour d'eau (limitées par la mise en place de clapets anti-retour) et l'intervention sur les réseaux, tels que les travaux, le poste de nouvelles conduites ou encore des erreurs de branchement.

Une fois les bactéries circulant dans les canalisations, celles-ci s'agrègent et se multiplient sur la surface interne des canalisations : elles forment alors un biofilm. Des phénomènes d'arrachages de bactéries depuis le biofilm, se développent sur les parois internes des canalisations et peuvent alors être à l'origine de remise en solution de microorganismes et donc de la contamination microbiologique du réseau [9].

II-2-3 Développement d'un biofilm bactérien

➤ Formation du biofilm

La prolifération bactérienne sous forme de biomasse fixée dans les réseaux de distribution d'eau potable est le résultat d'un ensemble de processus physique, chimique et biologique.

Ainsi, la formation d'un biofilm se réalise en plusieurs étapes faisant intervenir ces différents

processus :

- ✓ Le transport des microorganismes ;
- ✓ L'attachement des microorganismes à la surface des conduites du réseau ;
- ✓ La colonisation du support.

➤ **Organisation des biofilms au sein des systèmes de distribution d'eau potable**

• **Structure des biofilms**

La structure des biofilms présente dans les réseaux de distribution d'eau potable est aujourd'hui incertaine.

En effet, les conditions d'accès au biofilm, sans détérioration de celui-ci, est difficile, d'autant plus que la biomasse y est présente en faible quantité. Cette difficulté est renforcée par la présence de débris, de produits de corrosions, de dépôts minéraux, de tubercules de corrosions, matériaux susceptibles d'offrir de nouvelles niches ou surfaces à coloniser.

Les descripteurs couramment utilisés, tels que l'épaisseur, la densité ou les dimensions fractales, sont obtenus à partir de biofilms générés en laboratoire et semblent donc plus ou moins inadaptés à la problématique. Cependant, des analogies peuvent être faites :

Le biofilm présente une structure hétérogène et discontinue, marquant une dispersion non uniforme des colonies à la surface du matériau. Les agrégats qui se différencient au niveau des biofilms sont entourés par des canaux qui peuvent occuper jusqu'à 50% du volume total du biofilm. Par ces canaux, circulent eaux, nutriments, particules et protozoaires.

Les biofilms sont constitués d'un mélange de microorganismes d'activités variables en fonction de leur position dans l'agrégat et des caractéristiques de celui-ci. Ainsi, lorsque les biofilms sont de faibles épaisseurs ($< 40\mu\text{m}$), le transfert de nutriments et d'oxygène n'est pas limité. De plus, les grandeurs traduisant l'activité de l'ensemble (μ , K_s , Y) ne semblent pas modifier par rapport aux bactéries circulantes. Lorsque le biofilm est plus épais ($> 40\mu\text{m}$), l'activité respiratoire est plus faible pour les couches les plus profondes.

L'accumulation des biofilms à la surface des matériaux se réalise dans des zones où la circulation de l'eau est freinée par des frottements sur la paroi. Les transferts au travers de cette couche de différentes molécules (O_2 , oxydant, nutriment) sont limités par leur vitesse de diffusion et une différenciation des métabolismes peut être observée.

L'état stationnaire des biofilms n'est sans doute jamais atteint dans les réseaux de distribution réels, du fait des discontinuités fréquentes d'alimentation et donc de la variation du régime hydraulique du système. Ceci peut également être attribué aux changements de la

nature et des concentrations en nutriment désinfectant, l'introduction de nouveaux organismes.

Au cours de leur vieillissement, les biofilms de réseaux de distribution d'eau potable doivent subir une réorganisation constante, avec la formation de nouveau micro agrégats, de nouveaux canaux [10]

- **Régulation physique de la croissance des biofilms**

Deux phénomènes de régulation de l'épaisseur du biofilm sont observés :

Des phénomènes d'érosion, les pertes sont alors localisées à la surface du biofilm ;

Des phénomènes de dépouillement, marqués par des pertes entières de portion de biofilm.

Des facteurs physiques tels que des facteurs hydrodynamiques (régime turbulent sous l'effet des variations rapides de vitesses d'eau, faces de cisaillement...), mais également sous des facteurs biologiques, tels que la lyse cellulaire ou la formation de bulle de gaz (en condition anaérobie) peuvent entraîner un déséquilibre de la structure du biofilm et un décrochement d'une partie de celui-ci.

Le transport des nutriments et de l'oxygène à l'intérieur du biofilm sont des facteurs importants du décrochage du biofilm. L'existence d'un gradient de diffusion des nutriments est un facteur limitant pour la croissance du biofilm et oriente la composition du biofilm en termes de population bactérienne [10].

Dans les réseaux de distribution d'eau potable, malgré les conditions difficiles au développement bactériens (présence d'agents biocides circulant, milieux très pauvre en nutriments), plusieurs groupes d'organismes vivants sont traditionnellement rencontrés au niveau des biofilms ou dans l'eau circulante : bactéries hétérotrophes, virus, protozoaires, levures, champignons et algues [10].

- **Régulation biologique de la croissance de biofilm**

La formation de chaînes alimentaires au sein des réseaux de distribution, induit la consommation des biomasses bactériennes fixées ou non, dont les principaux consommateurs sont les protozoaires. En effet, ces derniers présentent une activité bactérivore de «broutage» des bactéries ou circulantes. Cependant l'intensité de ce broutage n'a pas encore été quantifiée. Les preuves de cette activité sont principalement indirectes.

Tout d'abord, des dénombrements sur réseaux ont montré une concomitance des augmentations des bactéries et des protozoaires. De plus, dans les réseaux où la concentration

bactérienne est inférieure à 10^7 cellules.L-1, les protozoaires dénombrés sont en faibles quantités. Il existerait donc une densité bactérienne « minimale », permettant le maintien puis le développement des protozoaires [10].

➤ **Conséquences du développement d'un biofilm**

Différents problèmes peuvent être directement reliés à la formation et au développement d'un biofilm sur les parois des canalisations d'adductions d'eau potable. Ces conséquences peuvent porter sur le réseau de distribution lui-même ou sur la consommation de l'eau issue du réseau contaminé [9].

• **Conséquences de la présence d'un biofilm**

Ces conséquences sont multiples et concernent aussi bien les populations bactériennes, que les caractéristiques physiques du réseau :

- ✓ Les bactéries accumulées au niveau d'un biofilm constituent le premier maillon d'une chaîne alimentaire et ainsi favorisent le développement de microorganismes ;
- ✓ Certains types de bactéries peuvent induire, par leur présence ou leur activité métabolique, une augmentation de la turbidité, de la sapidité et de l'odeur de l'eau ;
- ✓ Certaines bactéries peuvent accélérer le phénomène de corrosion. Le terme de bio corrosion est alors utilisé ;

Les capacités de distribution d'un réseau peuvent être diminuées par l'augmentation des forces de résistances, induites par la présence de biofilms ;

✓ Une augmentation du nombre de non-conformité par rapport aux critères microbiologiques de qualité de l'eau destinée à la consommation peut être observée au sein de réseaux abritant des biofilms (problèmes d'arrachements des biofilms). Le développement de bactéries nitrifiantes dans des zones d'anoxies, peut également entraîner des non-conformités de la norme pour les nitrites [9].

➤ **Conséquences du développement de biofilms pour les consommateurs**

L'entrée à flux constant de biomasse au sein des systèmes de distribution d'eau potable et sa prolifération au sein des réseaux posent une problématique du point de vue de la santé publique. En effet, le système est constammentensemencé par des germes dont la plupart sont inconnus (pathogènes opportunistes). De plus, les conditions régnantes au sein des réseaux de

distribution peuvent permettre le maintien ou la croissance de coliformes et ainsi entraîner le non-respect des critères de potabilités.

Une fraction des microorganismes peut également représenter un risque potentiel pour les consommateurs et ainsi, augmenter la fréquence des symptômes gastro-entériques (diarrhées, vomissements). Des travaux épidémiologiques ont montré que le taux moyen d'incidences à tropisme gastro-intestinal était de 0,1 par an, dans le cas d'une population générale, pour la consommation d'une eau respectant les critères de potabilité (block et al, 2001).

En ce qui concerne des groupes d'enfants, population plus sensible, des valeurs plus élevées, environ quatre troubles digestifs par personne et par an, ainsi un épisode diarrhéique par personne par an, ont été mis en évidence.

Toutefois, ces troubles ne sont pas identifiés par le système médical et ne sont révélés que par la réalisation d'étude épidémiologique spécifique.

L'alimentation de l'instabilité biologique des systèmes de distribution d'eau potable et de la prolifération des microorganismes au niveau des biofilms relèvent d'un intérêt certain, aussi bien pour les utilisateurs, que pour les distributeurs, soulignant la nécessité d'une maîtrise de la qualité microbiologique des eaux au cours de sa distribution [9].

Il s'agit ici de l'élimination d'éléments indésirables, couramment détectés dans les eaux souterraines, conduisant suivant leurs natures à un éventail de technologies très diversifié et à des filières plus ou moins complexes si plusieurs d'entre eux sont présents simultanément (Ex. : Fe, Mn, NH₄, NO₃, H₂S....).

II.2.4. Élimination du fer

➤ États naturels du fer

Dans les eaux de surfaces, le fer se trouve généralement sous forme ferrique et précipité, souvent associé aux MES ; il est éliminé au cours de la clarification. En revanche, on le rencontre sous forme ferreuse dans les couches profondes de certaines réserves d'eau eutrophisées privées d'oxygène et dans la plupart des eaux souterraines : ce fer réduit, Fe (II) est alors dissout et souvent complexé.

• Le fer ferreux

Libre, il existe sous forme ionisée : Fe²⁺ en général, ou plus rarement Fe OH⁺ (pH > 8.3). Dans les eaux dont le TAC est notable, l'ion Fe²⁺ se rencontre surtout à l'état

d'hydrogéno-carbonate (ou bicarbonate) et sa solubilité, limitée par la précipitation du carbonate, très peu soluble, suit les relations suivantes :



- **Le fer complexé**

Il s'agit de complexes faisant intervenir Fe^{2+} ou Fe^{3+} :

- ✓ Minéraux : silicates, phosphates ou poly phosphates, sulfates, cyanures..... ;
- ✓ Organiques : il s'agit de phénomènes de chélation, en particulier avec les acides humiques, fulviques, tanniques [11].

Pour définir un traitement de déferrisation, il ne suffit donc pas de connaître la teneur totale en fer, mais aussi les différentes formes sous lesquelles cet élément est susceptible de se présenter. Il est nécessaire de déterminer sur place toutes les caractéristiques instables de l'eau, après avoir procédé à une exploitation suffisante du forage et pour être certain de la représentativité de l'échantillon. Il est indispensable de mesurer ainsi : la température, le pH, le potentiel redox, le CO_2 libre, le fer dissout...et sur place ou au laboratoire, il faut déterminer également la silice dissoute et les MO ainsi que les paramètres susceptibles de demander un traitement associé ou simultané à celui de la déferrisation (Mn , NH_4 , H_2S , reminéralisations...). Un examen au microscope est également recommandé pour déterminer l'absence ou la présence des bactéries du fer.

- **Déferrisation physico-chimique**

Cette technique, avec oxydation à l'air et filtration, a longtemps été la plus utilisée, en particulier sur les eaux de forages. Éventuellement, on peut y ajouter un certain nombre de traitements supplémentaires. Il est toujours utile d'aérer une eau d'origine profonde dépourvue d'oxygène, même si on utilise également un oxydant chimique (prévention de problèmes en distribution : corrosions, goûts et odeurs...). Cette aération devient encore plus nécessaire si l'eau contient de l' H_2S . L'ozone et le permanganate de potassium sont les meilleurs oxydants de complément, notamment en présence de fer complexé. Au cas où l'eau contient une forte proportion de MO ou de manganèse, il faut déterminer, si possible expérimentalement la dose à introduire [11]

Références bibliographiques

- [1] Chimie de l'environnement (air, eau, sols, déchets), traduction et adaptation de l'allemand par CLAUS BLIEFERT et al 1^{er} édition 2^{ème} tirage 2003
- [2] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 100 – 1
- [3] Mémento technique de l'eau Degremont 9^{ème} édition – 1989 -
- [4] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 270– 1
- [5] NATHAN, J-F.BEAUX , L'environnement édition Décembre 2002
- [6] Techniques de l'ingénieur, traité environnement G1 170 – 1
- [7] Le Guide des Analyses de l'Eau potable - Jean-Luc Potelon 1989.
- [8] L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).
- [9] Mémento des techniques de l'eau, Tome 2, Degremont.
- [10] Jean-claude boeglin lutte contre la pollution technique de l'ingénieur G1 250 [traitement des eaux]

III .1. Introduction

En tant que processus unitaire du traitement de l'eau, la coagulation résulte de l'addition de réactifs chimiques dans des dispersions aqueuses, afin d'assembler en agrégats plus gros, les fines particules dispersées. Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après floculation, par des procédés telles la décantation ou la filtration. La floculation est considérée ici comme processus distinct qui a lieu en fin de coagulation. Elle consiste à favoriser la croissance de floccs macroscopiques, avec ou sans utilisation d'additifs tels les adjuvants de floculation. Bien que la floculation soit la conséquence naturelle de la coagulation, les deux procédés correspondent à des technologies spécifiques qui doivent être mises en œuvre selon des règles spécifiques de conception ; ceci signifie que la floculation doit être envisagée comme un processus à part entière [1].

Généralement, le processus de coagulation est appliqué directement à l'eau brute. De ce fait, il est, avec l'oxydation, l'un des procédés les plus importants dans les filières de traitement des eaux de surface. Ces eaux contiennent des substances qui proviennent à la fois de l'environnement naturel et du résultat des activités humaines : substances organiques et inorganiques dissoutes, organismes vivants et matières en suspension (tableau 8). Les contaminations d'origine naturelle résultent de l'érosion des sols et de la dissolution des minéraux ; elles peuvent encore consister en organismes vivants, telles que les bactéries et les algues, et en végétaux décomposés [2-6].

III.2. Principes de base de la coagulation

Pour le traiteur d'eau potable, le procédé d'agrégation se décompose en deux étapes successives : dans un premier temps, les forces inter particulaires de répulsion qui assurent la stabilité de la suspension colloïdale sont réduites ou annulées par l'ajout d'un réactif chimique approprié ; dans un deuxième temps, les particules déstabilisées sont mises en contact par agitation mécanique extérieure, les collisions favorables contribuant à la formation des agrégats.

La séquence d'agrégation se superpose au niveau de l'opération de clarification de mélange rapide et lent, plus communément appelées stades de coagulation et floculation. La terminologie en usage dans le domaine du traitement de l'eau associe le phénomène de déstabilisation des particules à la coagulation et celui du transport à la floculation, sans que l'emploi de ces deux termes ne préjuge des mécanismes physicochimiques correspondants [7].

Par contre pour le physico-chimiste, coagulation et floculation font directement référence à un mode de déstabilisation déterminé. Pour La Mer [8-9] le terme de coagulation doit être seulement utilisé pour désigner le type d'agrégation obtenu après addition d'électrolyte à une suspension de particules colloïdales.

La coagulation est représentée du point de vue thermodynamique par la théorie DLVO. Celle-ci décrit l'interaction entre deux particules chargées comme la somme d'une énergie attractive V_a résultant des forces London-van der Waals et d'une énergie répulsive V_r provenant de l'interpénétration des doubles couches ioniques entourant les particules considérées. Cette couche ionique est le résultat du contraste de charge électrique entre la surface de la particule et la masse de la solution. Ainsi une augmentation de la concentration en électrolyte a pour effet de comprimer la double couche ionique jusqu'à rendre prépondérantes les forces d'attraction responsables de l'agrégation.

On en déduit donc que l'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta afin d'annuler les forces de répulsion [10].

III.2.1. Coagulation Floculation

Le mot coagulation vient du latin coagulare qui signifie « agglomérer ». La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre [9] : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années.

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre [11]. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration.

Les particules mis en jeu :

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

- ✓ état de suspension qui regroupe les plus grosses particules
- ✓ état colloïdal
- ✓ état dissous de sels minéraux et de molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre 1 μm et 1 nm. Ils possèdent deux autres caractéristiques très importantes. Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau. Ce phénomène explique en partie l'existence de particules électriques à leur surface. Ces

charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion inter colloïdales [12]. L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles.

Pour le terme de floculation, il doit être réservé selon La Mer [9] au processus d'agrégation où une macromolécule adsorbée simultanément sur deux particules ou plus, établit entre celles-ci un ensemble de ponts. Cependant lorsque l'agrégation est effectuée par la mise en présence de particules de polymères de charges opposées, la neutralisation de la charge de la surface obtenue après adsorption du polyélectrolyte ne peut être négligée [11].

Finalement l'agrégation ne doit pas se comprendre comme la succession (déstabilisation /transport des particules), mais plutôt comme le résultat de l'action conjointe des deux phénomènes précédents. Le pontage provient en effet de l'agencement critique des taux d'adsorption et reconformation du polymère à l'interface ainsi que du taux des collisions efficaces des particules.

D'autres processus cinétiques sont également à l'œuvre dans le cas d'une neutralisation des charges des colloïdes par un électrolyte simple ou un polymère, et leurs effets respectifs au cours de l'agrégation restent à préciser [12].

III.2.2. Mécanismes de déstabilisation par ajout d'un sel métallique hydrolysable

Les mécanismes de déstabilisation par ajout d'un sel métallique hydrolysable sont beaucoup moins définis que ceux décrits dans le cas de la floculation par des polymères. On en rencontre toute une variété dans la littérature comme les mécanismes de déstabilisation par neutralisation de charges, par adsorption ou par ennoïement dans les précipités d'hydroxyde des sels métalliques, et par pontage interparticulaire. Généralement, ce sont les jars-tests faits à différents pH qui ont permis d'identifier par un mécanisme de déstabilisation plutôt qu'un autre. Dans la plupart des cas, il a été conçu que pour les faibles pH (<6) les sels métalliques existaient sous forme monomériques ou polymériques et que la déstabilisation des suspensions colloïdales dans ces conditions se produit selon une neutralisation des charges [13-17] Alors que dans les conditions favorisant la formation de l'hydroxyde du sel métallique utilisé, c'est-à-dire à pH>6, le mécanisme de déstabilisation proposé correspond soit à une adsorption sur le précipité, ou soit à un ennoïement [18- 24].

L'existence d'une relation stœchiométrique entre le coagulant et la suspension colloïdale et la restabilisation de la suspension en présence d'un excès de coagulant sont utilisées comme arguments pour prouver l'existence d'une neutralisation des charges.

Dans le cas où cette relation stœchiométrique n'existe pas, le mécanisme de

déstabilisation est attribué à l'ennoiement [20, 25- 27].

De plus il a été montré que les conditions de mélange des suspensions colloïdales au moment de l'ajout du coagulant, voire la vitesse d'agitation, agissent sur les mécanismes de déstabilisation.

Amirtharajah et Mills [15] et Johnson et Amirtharajah [21] ont étudié la coagulation des suspensions colloïdales de silice par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Ils ont conclu, par des mesures de turbidité des surnageant, que la coagulation est indépendante des conditions de mélange rapide ($< 300 \text{ s}^{-1}$) ou lent ($= 25 \text{ s}^{-1}$) dans les conditions de déstabilisation par ennoiement. Alors que pour les mécanismes de déstabilisation par neutralisation, un gradient de vitesse élevé de la phase de mélange rapide est plus favorable pour l'abattement de la turbidité des eaux.

Par ailleurs il a été proposé que les mécanismes de déstabilisation dépendent aussi des concentrations des sels métalliques ajoutées. Edwards et Amirtharajah [19] ont proposé, par des mesures de turbidité et des couleurs des suspensions d'acide humique synthétique coagulées par le sulfate d'aluminium, que pour un $\text{pH} > 5.75$ l'élimination se fait par adsorption sur le précipité d'hydroxyde d'aluminium pour des concentrations élevées en Al. Alors que pour un $\text{pH} < 5.75$ le mécanisme de déstabilisation se fait par une neutralisation de charges pour des quantités plus faibles en Al.

De manière similaire, Dempsey et al [14] classent les réactions entre les acides fulviques naturels et les sels d'aluminium (sulfates et chlorures d'aluminium) en 3 catégories en fonction du pH et de la concentration en coagulant. A $\text{pH} < 5$, l'élimination intervient par un mécanisme de neutralisation de charges par les espèces monomériques d'aluminium : à pH compris entre 5 et 6, la réaction prépondérante dépend de la concentration ajoutée en Al tel que à faible concentration en Al, la neutralisation de charges se fait par les espèces polymériques d'aluminium et à forte concentration il y a ennoiement ; à $\text{pH} > 7$, l'élimination a lieu par adsorption sur le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Le domaine de prédominance des mécanismes précédents sont en général regroupés dans un diagramme de coagulation en présence de l'aluminium ou de fer et sont représentés en fonction de la variation du pH et de la concentration du coagulant

Cependant Rakotonarivo et al [28], montrent, en utilisant les méthodes de jar- test et de mobilité électrophorétique, que quelque soit le pH compris entre 5 et 8 les réactions mises en jeu en présence de molécules organiques sont des réactions de complexations avec le polycation Al_{13} ou/ et d'adsorption sur les précipités d'aluminium [29]. De plus Vilg -Ritter [30], a montré dans ces travaux que le mécanisme de déstabilisation de la matière organique naturelle par le

chlorure ferrique est une complexation (neutralisation de charges) quel que soit le pH compris entre 5.5 et 7.5. D'autre part, Lartiges et al [31] ont trouvé, en étudiant par RMN MAS²⁷ Al le système de silice coagulée par le WAC HB, que le mécanisme de déstabilisation était invariant entre pH 5.5 et 8 et correspondait à une hétéro agrégation des colloïdes de silice par les espèces coagulantes à base d'aluminium

Jusqu'à présent, on a seulement discuté l'influence du pH et de la concentration du coagulant sur les mécanismes de déstabilisation. Mais il faut aussi noter que la présence des cations inorganiques en solution influence l'élimination de la matière organique naturelle en changeant la charge de celle-ci.

Ainsi, Christensen et al [32] ont montré, par titration potentiométrique, que la charge des matériaux fulviques devient plus négative en augmentant la force ionique dans le milieu. Cette dépendance de la force ionique est plus importante à bas pH. La variation de charge de substances humiques est de l'ordre de 0.4- 0.45 eq.Kg⁻¹ en changeant la force ionique de 0.001 à 0,1M [32, 33, 30, 31, 34].

Les cations bivalents comme Ca²⁺ peuvent agir en réduisant la dose de coagulant nécessaire à la coagulation des substances humiques en se fixant sur des groupements fonctionnels des colloïdes d'acides fulviques [35]. Hundt et Omelia (1988) [16] ont aussi montré que l'ajout du Ca²⁺ augmente l'élimination des acides pour une large gamme de pH, Tipping et al, (1988) ont proposé que, dans le milieu naturel, la compétition entre l'aluminium et les Ca²⁺ pour la complexation des substances humiques dépend du pH et de l'activité du Ca²⁺[16, 34, 35].

Dans le cas des anions sulfates, Randtke (1993) [26] a trouvé un effet inverse à celui des cations bivalents en montrant qu'il y'a inhibition de l'élimination des substances mimiques. Ces anions entrent en compétition avec les macromolécules humiques pour former des complexes avec les produits d'hydrolyse des sels métalliques.

On voit alors que plusieurs facteurs peuvent influencer les mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales et de la nature des espèces coagulantes qui participent à la coagulation doit être prise en considération [36].

III.2.3. Principe de la floculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité de rencontre entre les particules grâce à l'agitation du fluide.

Les floes sont des précipités d'hydroxydes de métaux. Leur formation et leur stabilité dépendent donc du pH. Les zones de prédominance des hydroxydes de fer et d'aluminium sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III. 1 : Précipité d'hydroxydes des métaux en fonction du pH

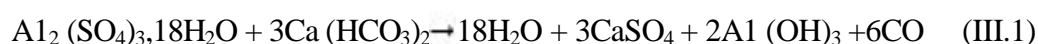
Forme prédominante	pH
Al(OH) ₃	5.8 à 7.2
Fe(OH) ₃	5.5 à 8.3

De plus, dans ces gammes de pH, les formes dissoutes Fe³⁺ et Al³⁺ sont quasi-inexistantes. On minimise donc :

- les risques sanitaires par contamination de l'eau (Al³⁺)
- la pollution colorée (Fe³⁺)
- la corrosion du réseau du fait de l'existence de ferro bactéries et de phénomènes d'oxydoréduction.

III.2 .4. Rôle du titre alcalimétrique complet (TAC)

Une autre particularité de l'addition de coagulant dans l'eau est la consommation d'alcalinité. Cette perte de TAC est fonction de la nature et de la concentration du composé mis en jeu. Par exemple, pour le sulfate d'aluminium, on a :



La perte d'alcalinité (consommation de HCCV) se traduit par une chute de pH. Cette acidification peut donc perturber la formation du précipité d'hydroxyde et il est parfois nécessaire d'ajouter de la soude, de la chaux ou du calcaire pour rester dans la zone de pH optimal.

Tableau III.2 : Perte d'alcalinité en fonction du pH

Pour 100g de	Perte d'alcalinité en g de CaO	Perte de TAC en °F	Production de CO ₂ en g
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	25	4.5	40
FeCl ₃	21.1	3.8	33.3

III.2.5. Paramètres influençant la floculation

a)- L'influence du paramètre pH

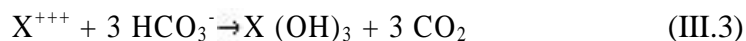
Le pH a une influence primordiale sur la coagulation. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu suffisamment rapidement. En effet, une coagulation réalisée à un pH non optimal peut entraîner une augmentation significative du temps de coagulation. En général, le temps de coagulation est compris entre 15 secondes et 3 minutes. Le pH a également une influence sur l'élimination des matières organiques.

Il existe un pH de floculation optimum pour un type d'eau et un floculant donné : ce pH résultera de celui de l'eau brute, de l'action du coagulant qui consomme des ions OH⁻ et de l'éventuelle introduction d'un réactif correcteur. Aux valeurs habituelles de pH rencontrées dans les eaux naturelles, les ions OH⁻ libres n'existant pas, ils résulteront de la décomposition des bicarbonates (HCO₃⁻) par le floculant (et formation de gaz carbonique CO₂)

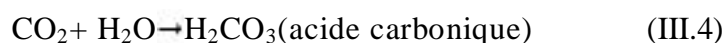


Réaction à laquelle se superpose celle de l'équilibre du bicarbonate de calcium avec ses produits de dissociation.

L'équation globale type de coagulation peut donc s'écrire :



Donc, précipitation d'une hydroxyde métallique X (OH)₃ et formation de CO₂ Rappelons que



L'apparition d'acide carbonique et la diminution subséquente de l'alcalinité bicarbonatée conduit à un abaissement du pH du milieu dont l'ampleur dépend du pouvoir tampon (Alcalinité initiale et force ionique) et de la dose de coagulant introduite.

C'est pour cette raison qu'il est essentiel de tenir compte du pH, de l'alcalinité et de la minéralisation de l'eau brute pour la définition du procédé de coagulation/floculation.

Il peut être nécessaire, pour obtenir une floculation correcte, d'ajuster le pH de l'eau en y ajoutant soit un acide, soit une base (soude, chaux, carbonate de sodium). D'autres facteurs généraux interviennent dans la coagulation-floculation, ce sont les suivants:

b)- L'influence de la turbidité

La turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Dans une certaine plage de turbidité, l'augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant.

Quand la turbidité de l'eau est trop faible, on peut augmenter la concentration en particules par addition d'argiles. Dans le cas de fortes pluies, l'augmentation des MES favorise une meilleure décantation. Enfin, pour grossir et alourdir le floc, on ajoute un adjuvant de floculation. Rappelons qu'il n'y a pas de solution de continuité entre les mesures de couleur et de turbidité des eaux, et que seules les tailles des particules et dans une certaine mesure leur nature, permettent d'établir une classification arbitraire. Les particules de grande taille et de nature généralement minérale (argiles) constituent la turbidité. Les petites particules et certains composés solubles de nature généralement organique sont responsables de la couleur.

La floculation des acides humiques exige des doses élevées de coagulant approximativement proportionnelles à leur concentration dans l'eau. Au contraire, les colloïdes minéraux sont facilement floculés par de faibles doses de coagulant, sans rapport avec l'intensité de la turbidité.

c)- L'influence de la dose de coagulant

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte. Le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante. La quantité de réactifs ne peut pas se déterminer facilement. Des théories ont été élaborées sur les charges électriques nécessaires pour déstabiliser les colloïdes et on a mesuré un potentiel, appelé potentiel Zêta, à partir duquel apparaît un floc.

d)- L'influence de la température

La température joue un rôle important. En effet, une température basse, entraînant une augmentation de la viscosité de l'eau, crée une série de difficultés dans le déroulement du processus : la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons.

Comme toute réaction chimique, la floculation est accélérée par l'élévation de température.

La floculation des eaux froides est donc plus lente et moins complète que celle des eaux chaudes. D'autre part, la rapide augmentation de la viscosité de l'eau lorsque la température s'abaisse (la valeur de la viscosité passe de 1 à 2 entre 25 et 0°), joue contre la fréquence des rencontres des particules dans la phase de floculation ortho cinétique et diminue le nombre de chocs efficaces. Enfin, cette viscosité entrave le phénomène de décantation [37-40].

III.2.6. Réactifs utilisés.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et produire des floccs sont [37, 38, 41].

- le sulfate d'aluminium $Al_3(SO_4)_3, 18 H_2O$
- Le chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot 6H_2O$
- Les polymères d'aluminium comme le polychlorure basique d'aluminium (PCBA) de la forme $Al_6(OH)^{6+}_{12}$ à $Al_{54}(OH)^{18+}_{144}$ et des produits commercialisés sous des marques diverses comme : WAC : $Al_wOH_x(SO_4)_yCl^{3-}$
 - l'aluminate de sodium $NaAlO_2$
 - le chlorure ferrique $FeCl_3, 6 H_2O$
 - le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3, 9 H_2O$
 - le sulfate ferreux $FeSO_4, 7 H_2O$.

A l'exception des poly électrolytes cationiques, rarement employés mais dans l'intérêt et de plus en plus croissant, les coagulants usuels en épuration de l'eau sont des sels aluminiques ou ferriques et, dans certains cas, de la chaux. La dissolution des sels d'aluminium [par exemple le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot (18H_2O)$) ou l'aluminate de sodium ($NaAlO_2$)] s'opère suivant un processus séquentiel : dissolution électrolytique, hydrolyse, olation ou déshydratation, solubilisation jusqu'à l'équilibre des hydroxydes précipités, et comportement amphotère de ceux-ci.

III.2.7. Les sels d'aluminium

Pour mieux optimiser le processus de coagulation par les sels d'aluminium, il est essentiel de bien comprendre les interactions entre les nombreux contaminants et les diverses espèces générées lorsque le coagulant est additionné à l'eau. Les sels d'aluminium sont les coagulants les plus largement utilisés aux Etats-Unis [42]. Leur usage dans la clarification a été breveté en 1866 par Bird [43].

Les aluns sont des composés du sulfate d'aluminium avec des sulfates alcalins, de formule générale $MA_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, où M représente un cation quelconque. Le terme est aussi appliqué au sulfate d'aluminium commercial [44]. Le sulfate d'aluminium de qualité commerciale est un sel hydraté de formule chimique $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$. L'efficacité de ces coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Ainsi un ion divalent est-il jusqu'à 200 fois plus efficace et un trivalent jusqu'à 10000 fois plus efficace qu'un monovalent. Les doses de coagulants à mettre en œuvre peuvent donc varier d'un facteur 100.

On a longtemps pensé que les sels libéraient des ions Al^{3+} et Fe^{3+} qui neutralisaient la force de répulsion entre les particules colloïdales et favorisaient ainsi la coagulation. On sait maintenant que les mécanismes qui entrent en jeu sont plus complexes et que les produits d'hydrolyse des sels d'aluminium et de fer sont des coagulants plus efficaces que les ions eux-mêmes. La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes.

L'étape 1 est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires poly chargés positifs se forment. Ils sont très efficaces pour neutraliser la charge des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement.

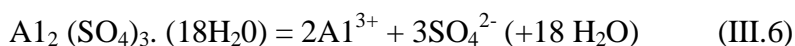
L'étape 2 permet la formation du précipité d' $Al(OH)_3$. Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure le pontage et la coalescence des colloïdes déstabilisés : c'est la forme floculante. Tout coagulant présente successivement les deux formes actives coagulante et floculante. Le maintien de cette dernière dépend du pH du milieu. Cette notion de pH permet de définir les zones optimales de coagulation-floculation [1, 3, 10, 45-47].

III.2.8. Réactions et équilibres des sels aluminiques

Après adjonction de sulfate d'aluminium, dès que l'équilibre de solubilité est atteint :



La réaction se déroule selon une succession de plusieurs séquences rapides :



On trouve l'ion aluminium sous la forme hexa hydratée $\text{Al} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Dans les procédé de coagulation appliqué lors de la floculation- filtration, de faibles quantités de sulfate d'aluminium sont employées(par exemple < 5mg/l). Le mécanisme impliqué est, essentiellement, celui de la coagulation par adsorption agrégative. La région du pH optimum se situe entre 6 et 7. Un mélange rapide lors de l'ajout du coagulant est de la plus haute importance (par ex. $G < 300 \text{ s}^{-1}$ pendant moins de 30 s) et ceci pour la formation des polymères intermédiaires. Lorsque la coagulation-floculation-décantation est utilisé comme procédé intégré, en présence d'une quantité de sulfate d'aluminium comprise entre 30 et 100mg/l, le processus dominant devient progressivement celui de la coagulation par entraînement, dans la zone optimale de pH de 7 à 7.5. Les conditions de l'incorporation du coagulant sont moins décisives dans ce cas (par ex. $G=100$ à 200s^{-1} au moment de l'injection) mais un brassage subséquent est important (par ex. $G < 100\text{s}^{-1}$ avec recyclages des boues).

L'addition du sulfate d'aluminium, pour une coagulation optimale de l'eau est conditionnée par la valeur initiale du pH [50]. Une partie de cet ajout sert à l'acidification. Cette quantité peut être avantageusement remplacée par l'acide sulfurique. Du fait de l'adsorption du coagulant lors de leur précipitation, les suspensions d'argile acquièrent les propriétés électrocinétiques de l'hydroxyde d'aluminium. Originellement, le potentiel zêta de l'hydroxyde d'aluminium est positif, en raison de l'existence, dans la structure, de $\text{Al}_6 (\text{OH})_{15}^{3+}$ et de $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. Dès lors, en cas d'ajout en excès, une restabilisation peut survenir. En demeurant en solution aqueuse, l'hydroxyde d'aluminium développe un potentiel zêta qui évolue graduellement vers la neutralité ou une valeur légèrement négative. En conséquence, la restabilisation n'est que temporaire et ne joue pas de rôle significatif si le procédé recherché est, dans son ensemble, celui de la coagulation par entraînement.

III.2.9. Formes poly cationiques d aluminium

Les sels d aluminium ont une série de propriétés qui en font des produits utilisés dans de nombreux secteurs. On citera par exemple l'industrie pharmaceutique, le forage pétrolier (modification de la viscosité des boues de forage), et le traitement de l'eau par coagulation floculation.

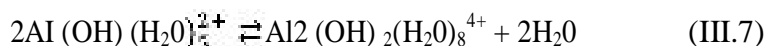
III.2.9.1. L'aluminium milieu aqueux

Les sels d'aluminium solubles dans l'eau donnent naissance à l'ion Al^{3+} . Celui-ci s'hydrolyse et, classiquement, on connaît les ions simples $AlOH^{2+}$, $AlOH_2^{1+}$, $AlOH_4^{1-}$, dont les quantités relatives varient avec le pH. Il existe aussi un composé précipitable $Al(OH)_3$, dont la quantité maximale relative est atteinte pour un pH de 7.4. De cela, il découle habituellement que l'emploi de l'ion aluminium est intéressant pour l'élimination des colloïdes à deux titres :

- L'ion Al^{3+} est fortement chargé. Il doit donc être efficace pour neutraliser les charges de surface des colloïdes (théorie de la double couche ionique).
- Au pH naturel des eaux, l'ion Al s'hydrolyse pour donner un précipité. Celui-ci, forme avec les colloïdes des particules facilement décantables [51].

III. 2.9.2. Poly cations et hydrolyse

Des espèces poly cationiques ont été mises en évidence dans des travaux qui s'étalent sur les 20 dernières années. Il s'agit d'espèces nommées hydro oxo-complexes [52], hydro oxo-polymères [53] ou encore poly cations [54], Les produits hydrolytiques d'aluminium mononucléaire se combinent pour former des espèces polynucléaires en solution [55]. L'aluminium commence à se polymériser lorsque le pH d'une solution acide augmente notablement au-delà de 4.5 :



La polymérisation produit des structures graduellement plus grandes et finit par conduire à la formation du poly cation $Al_{13} ([AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+})$ [56-57].

Dans le milieu naturel, les conditions qui favorisent la formation des formes polynucléaires de l'aluminium peuvent être créées par le chaulage dans les bassins hydrographiques acides riches en aluminium [58-60] et peut-être également par l'ajout d'alun à des eaux à un pH voisin de la neutralité [61-62].

Lorsqu'il est rejeté dans l'eau, dans une STEP par exemple, l'aluminium contenu dans les sels d'aluminium s'hydrolyse en majeure partie pour former des hydroxydes d'aluminium [63], Les réactions entre les sels d'aluminium, l'eau et les « impuretés » produisent un floculat ou une boue qui se sépare de la phase aqueuse. Une petite fraction de l'aluminium peut persister dans l'eau sous forme colloïdale ou dissoute [64] décrit les diverses réactions qui aboutissent à la formation d'hydroxyde d'aluminium en solution aqueuse; cette réaction peut être globalement illustrée par l'équation suivante :



L'alun utilisé pour l'épuration des eaux usées réagit également avec le phosphate pour donner l'équation suivante : [64]



L'hydroxyde d'aluminium présent dans la boue persiste en principe surtout sous forme solide après son rejet dans l'eau de surface. Ramamoorthy [65] a montré que moins de 0,2 % de l'hydroxyde d'aluminium présent dans la boue a été rejeté dans l'eau surnageant à un pH de 6, et que cette proportion était inférieure à 0.0013 % à un pH de 7.65. Dans les deux cas, l'hydroxyde d'aluminium était principalement présent sous forme particulaire.

À ces valeurs de pH, la solubilité de l'aluminium est faible, et la cinétique favorise la forme solide de l'hydroxyde d'aluminium.

Lors d'études réalisées par Johanson sur la structure de sulfates alcalins d'aluminium [66] a émis l'hypothèse de la préexistence dans les solutions mères de formes cationiques identifiées dans des cristaux. Il s'agit des formes $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ et $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{3+}$

III.2.9.3. Utilisation des flocculant aluminiques polymérisés

Les flocculant d'aluminium pré polymérisés sont obtenus par neutralisation partielle d'un sel d'acide d'aluminium. Ils existent sous deux formes distinctes au moins :

- ✓ Des solutions de poids spécifiques de 1.2 à 1.25 kg/l qui contiennent 10.0 à 10.5 % en poids d' Al_2O_3 .
- ✓ Des solutions très concentrées de chlorure poly aluminique, de poids spécifique de 1.35 à 1.40 kg/l qui contiennent 18 % en poids d' Al_2O_3 .

A la fabrication, le pH des produits est neutre ou basique, puis il devient acide à l'entreposage (par ex. pH 2,5 pour les poly hydroxy-chloro sulfates et 0.7 à 1.0 pour les poly hydroxy -chlorure). Ces valeurs sont à comparer au sulfate d'aluminium concentré pour lequel le pH est 2,5.

La fabrication de solutions stables de produits pré polymérisés suit une procédure élaborée qui implique un contrôle minutieux de la pureté des substances produites. Celles-ci correspondent à la formule suivante : $n\text{Al}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{1,5}.n0,2(\text{SO}_4)$

Elles sont généralement obtenues par mélange d'une solution chaude de chlorure d'aluminium avec une solution ou une suspension d'hydroxyde d'aluminium. Ces dernières résultent de la précipitation d'une solution de chlorure d'aluminium ou de sulfate d'aluminium par du carbonate de sodium. La quantité d'ions sulfate peut être ajusté en mélangeant les doses appropriées de chlorure d'aluminium et de sulfate d'aluminium (et éventuellement d'acide sulfurique) durant la réaction. La masse

molaire des produits pré polymérisés s'établit généralement entre 800 et 900.

III.2.10. Natures des espèces coagulantes

La diversité des mécanismes de déstabilisation proposée dans la littérature est liée en partie à la méconnaissance de la nature du précipité d'hydrolyse du coagulant. Pour mieux comprendre les mécanismes d'élimination des substances humiques il faut donc avoir une bonne connaissance de la spéciation des différentes espèces coagulantes qui interagissent avec les macromolécules humiques.

Dans les conditions où il est utilisé pour clarifier les eaux naturelles, l'aluminium Al^{3+} s'hydrolyse très rapidement et c'est surtout par ses formes polymériques qu'il doit intervenir [7]. La pré hydrolyse des sels de chlorure d'aluminium ou de fer avant leur addition à l'eau a été abondamment caractérisée en mettant en œuvre des techniques telles que RMN, EXAFS, SAXS et titration potentiométrique [67-72].

La nature des produits d'hydrolyse formés par la neutralisation de la solution $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ par NaOH est en général repéré par le rapport d'hydrolyse $r = OH/Al$ [73]. En RMN de ^{27}Al à l'état liquide, on montre qu'au début de l'hydrolyse les espèces présentes en solution sont les monomères $Al(H_2O)_6^{3+}$ qui s'associent ensuite pour former des dimères. L'ajout de base fait ensuite apparaître le poly cation Al_13 qui atteint un pourcentage total de 100% pour un rapport d'hydrolyse de 2.25 et un pH voisin de 4.2. Pour $R > 2.25$, la diffusion des rayons X aux petits angles révèle que les poly cations d' Al_13 commencent à former des agrégats fractals. Pour $R = 2.5$ et 2.6 les agrégats d' Al_13 ont des dimensions fractals respectives D_f de 1,43 et 1,8. La figure 17 montre l'hydrolyse de Al et la formation des poly cations d' Al_13 et de leurs agrégats fractals [73-75].

La détermination de la nature des espèces hydrolysées de l'aluminium et de leur condition de formation a permis une meilleure compréhension des mécanismes de déstabilisation des particules colloïdales [73] proposent ainsi que le mécanisme de déstabilisation des colloïdes de silice à pH 4,5 correspond plutôt à une neutralisation de charges par les poly cations d' Al_13 . Par contre, à pH neutre la coagulation de la silice s'effectue par pontage inter particulaire grâce à des agrégats polymérisés d' Al_13 . D'autre part, Lartiges et al, (1997) [30] ont trouvé, par RMN ^{27}Al et RMN ^{29}Si , que la déstabilisation de la silice se fait par l'intermédiaire des polymères d' Al_13 et ceci indépendamment du pH [30,73].

III.3. Les nouveaux coagulants minéraux et les conditions d'utilisation

Les nouveaux coagulants minéraux sont des sels d'aluminium partiellement hydrolysés.

L'idée de fabriquer de tels coagulants a pour origine les sciences du sol, en effet les poly cations ont une forte affinité pour les argiles et la silice que les ions monomériques. Le résultat est que la floculation était observée pour des concentrations d'aluminium plus faibles [76]. Pour le traitement des eaux potables l'avantage paraissait à priori moins évident dans la mesure où le pH de traitement est généralement de 7.0 pour lequel les espèces aluminiques à l'équilibre sont différentes de celles formées à plus bas pH. Dans ce cas l'utilisation des poly cations semble plus avantageuse pour des traitements à des pH plutôt acides, proches des conditions d'équilibre des solutions coagulantes. Néanmoins des travaux montrèrent l'efficacité de tels poly cations même à pH de 7.0 [77-79]. Ces études s'orientèrent vers la caractérisation des poly cations d'aluminium à pH acide [77-80].

On peut dire que le pH est l'un des facteurs qui déterminent la forme d'aluminium présente dans l'eau.

La distribution des espèces hydrolysées en équilibre avec une phase infinie a été l'objet depuis longtemps de nombreux travaux [81-83]. De nombreuses espèces furent proposées, le dimère de formule $Al_2(OH)_2^{4+}$, un hexamère $Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}^{6+}$, un octamère $Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{12}^{8+}$, [76,84]. Les diagrammes d'équilibre de ces poly cations sont inefficaces pour le traitement des eaux ($5 < pH < 8.5$).

Les espèces formées au cours de l'hydrolyse sont aisément identifiables par RMN de l'aluminium liquide. Pour des taux d'hydrolyse $R < 1.0$ (R est le rapport $Na(OH)/Al$) seuls les monomères $Al^{3+}(H_2O)_6$, $Al(OH)^{2+}(H_2O)_5$ et $Al(OH)^+(H_2O)_4$ sont présents [79,85]. En présence d'ions sulfates on identifie le complexe $Al(SO_4)^+$ et le dimère $Al_2(OH)_2^{4+}$ [86,87]. Lorsque le rapport d'hydrolyse $R > 1.0$ on observe une précipitation rapide des sels de sulfate [88]. Par contre les chlorures d'aluminium restent limpides jusqu'à des rapports voisins de 2.2 à 2.4 selon les conditions cinétiques d'ajout de la base (NaOH ou carbonates). Les espèces formées au cours de l'hydrolyse partielle de solution de sulfate d'aluminium sont encore mal définies. On pense que des chaînes d'octaèdre d'aluminium relié par les ions sulfates se forment. Par contre les chlorures d'aluminium donnent un poly cation très particulier de formule $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (ou Al_{13}) [89,90],

Il peut former des associations de 2 ou 3 poly cations donnant une résonance à 70ppm [91,92]. Le diamètre du poly cation Al_{13} est de 2 nm [85]. Le poly cation Al_{13}

constitue 80% de l'aluminium présent pour des taux d'hydrolyse $R=2.2$, si l'ajout est rapide. Au-delà de $R = 2.2$ les solutions développent une turbidité croissante avec R et une partie de l'aluminium n'est plus détectable par RMN en phase liquide.

Le tableau ci-dessous représente le pourcentage de poly cations Al_{13} dans des précipités frais (dépassés 10 mn, 1 h et 24 heures) à pH neutres. Les précipités sont formés à partir de deux solutions de taux d'hydrolyse 2.0 et 2.5 (tableau III. 3) [36, 67,78].

Tableau III.3 : Pourcentage de poly cations Al_{12} dans des précipités frais [78].

Temps floculant	pH 6.5			pH 7.5			pH 8.5		
	10 mn	1 h	24h	10 mn	1 h	24h	10 mn	1 h	24h
R = 2.0	80 à 100	80	80	80 à 100	80	80	60	45	35
R = 2.5	80 à 100	75	75	80	60	60	60	35	25

III.4. Conditions d'utilisation

La floculation de suspensions d'argile serait améliorée si les coagulants étaient des poly cations Al_{13} [79, 93,94]. Des expériences en grandeur réelle [95] comparant le poly cation Al_{13} avec le sulfate d'aluminium ont montrées que :

1. L'utilisation de Al_{13} permet une bonne élimination de la turbidité et de la matière organique indépendante de la température de l'eau.
2. A basse température les coagulants pré hydrolysés sont plus efficace que le sulfate d'aluminium et ne nécessite pas l'emploi d'aide à la floculation comme le gel de silice.
3. Le volume de boue produit avec des sels pré hydrolysés est plus faible qu'avec le sulfate d'aluminium.

Le poly cation A_{13} est peu employé car il nécessite une préparation sur place afin de diminuer les coûts.

Si la France et le Japon ont depuis 10 ans utilisés ces produits, les USA sont en train de les découvrir. En outre la législation sur les teneurs résiduelles d'aluminium dans l'eau potable devenant de plus en plus restrictive (50 mg/l en 1993), ces produits peuvent avoir un avenir important.

III.5. Etude comparative du point de vue aluminium résiduel

Bien que les sels d'aluminium soient les plus utilisés pour clarifier les eaux de surface, il n'y a actuellement aucune réglementation officielle qui limite la concentration de ce métal dans les eaux de distribution publique. En France, depuis le développement de l'hémodialyse l'attention des milieux professionnels et des responsables du contrôle sanitaire a été attirée, à propos des risques encourus par le patient lorsque l'aluminium est présent à des teneurs trop importantes, dans les eaux utilisées pour les bains de dialyse rénale.

L'objectif est donc de fournir au consommateur une eau qui ne soit pas susceptible de porter atteinte à la santé.

Notons au passage que la directive de la Communauté Européenne du 15 juillet 1980, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, a retenu pour la concentration en aluminium le niveau guide de 50 µg/l et fixé la concentration maximale admissible(CMA) à 200µg/l.

Il est en effet indispensable de limiter au maximum le résiduel d'aluminium dans les eaux traitées car un excès de cet élément conduira également à la formation de micro floc. Ce phénomène pourra favoriser l'accumulation de dépôts dans les canalisations et contribuer ainsi à la dégradation de la qualité de l'eau distribuée lors d'incidents hydrauliques. Notons cependant que la teneur en aluminium résiduel d'une eau de surface coagulée avec des sels pré hydrolysés ou non de ce métal dépend à priori de l'effet conjugué de facteurs physicochimiques d'une part et technologiques d'autres part.

L'aluminium introduit dans l'eau brute participe à un certain nombre de réactions équilibrées d'hydrolyse. Une partie intégrée au floc sera insoluble, mais les formes ionisées resteront solubles. La teneur résiduelle en Al de l'eau traitée dépendra d'autre part du pouvoir de coupure des filtres vis-à-vis du micro floc chargé en Al.

L'aluminium présent dans l'eau traitée se trouve en grande partie sous formes dissoutes [96]. L'aluminium dissous est défini comme aluminium qui passe à travers un filtre de 0.22µm.

Plusieurs travaux ont montré l'absence de l'aluminium résiduel dans les eaux traitées par le Al_{13} [97-99].

III.6. Nature de la matière organique naturelle

Une autre difficulté dans la détermination des mécanismes d'élimination de la matière organique provient de sa complexité et de sa variabilité au cours du temps [100].

La matière organique naturelle(sols, sédiments et eaux continentales) peut être divisée en deux classes de composés, les matières non humiques comme les protéines, les polysaccharides, les

acides nucléiques et les petites molécules (les sucres et les acides aminés), et les substances humiques. Ces dernières représentent 60 à 70% de la matière organique des sols [101] et 30 à 50% de la matière organique des eaux de surface [102].

Cependant ces chiffres sont très variables dans l'espace et dans le temps. Les substances humiques constituent l'ensemble des acides hydrophobes et les substances non humiques représentent les acides hydrophiles.

Les substances humiques sont généralement divisées en trois classes :

- (1) Les acides fulviques solubles dans l'eau à tous les pH,
- (2) les acides humiques solubles à $\text{pH} > 2$ et
- (3) les humines insolubles à tous les pH.

L'origine de ces substances humiques est généralement attribuée à une dégradation microbienne de résidus végétaux et animaux par le processus d'humification qui intervient dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles [103].

On distingue généralement les substances humiques pédogéniques et les substances humiques aquagéniques. Ces dernières proviennent directement de la dégradation d'organismes ayant évolué dans le milieu aquatique (algues, poissons...). Les substances humiques pédogéniques sont formées en milieu terrestre et sont transportées jusqu'au milieu aquatique. Ce transfert peut se faire par plusieurs voies comme les eaux de ruissellement, la percolation dans le sol où ce dernier peut agir comme un filtre physique (porosité) et chimique (adsorption et complexations) [104-105].

Les substances humiques aquagéniques sont principalement composées de produits plus azotés, alors que les matériaux humiques pédogéniques sont plutôt composés de substances phénoliques et les composés azotés sont en plus faible proportion [106]. Les macromolécules humiques sont très poly disperses en composition chimique et en poids moléculaire. Elles contiennent des groupements carboxyliques, phénoliques et d'autres groupements fonctionnels en quantités très variables. Dans les eaux naturelles, les substances humiques sont chargées négativement et sont considérées comme des poly électrolytes anioniques [107]. Les macromolécules humiques ont un poids moléculaire très variable de 100 à 100 000 daltons [108]. La concentration des matières organiques est généralement exprimée en terme de Carbone Dissous. Les valeurs typiques de COD des eaux de surface varient entre 5 et 30 mg/l, [109] avec une concentration moyenne en COD de 5.75mg/L [110].

A $\text{pH} < 6$, l'élimination de la matière organique anionique est obtenue par neutralisation de charge, c'est-à-dire que la dose optimale de coagulant correspond à l'annulation de la charge anionique [111-112].

A $\text{pH} > 6$, l'élimination de la matière organique est obtenue essentiellement par adsorption sur des floccs du poly cation Al_{13} [113-115]. Dans ce dernier cas, ce sont les interactions de surface qui gouvernent l'élimination. Elles sont limitées par la densité des sites actifs et par extension de la surface des floccs [116].

Pour permettre l'adhésion des particules, il faut donc vaincre la barrière énergétique de répulsion :

- ✓ soit en augmentant l'énergie cinétique des particules
- ✓ soit en abaissant la barrière de répulsion.

Dans le premier cas, il faudrait augmenter l'agitation des particules par élévation de température, ce qui est impossible pour les volumes d'eau à traiter. Dans le second cas, il faut annuler les forces de répulsion électrostatique, donc le potentiel zêta.

III.6.1. Stratégies théoriquement possibles

Pour annuler le potentiel zêta, on peut :

- ajuster le pH pour atteindre le point de charge nulle des particules colloïdales
- augmenter la salinité pour comprimer la couche diffuse
- neutraliser la charge de surface par des cations polyvalents
- piéger les colloïdes dans des précipités
- adsorber les colloïdes sur des polymères chargés à longue chaîne.

Vues les quantités à traiter, les deux premières possibilités ne sont pas applicables au niveau industriel. La coagulation chimique, par apport au cation trivalent, est donc la meilleure solution [37 - 40 - 117].

III.6.1.1. Rappels sur la nature des particules colloïdales et la stabilité des dispersions colloïdales

La très grande majorité des eaux naturelles (et, en particulier, celle des eaux de surface), contient des impuretés qui affectent leur apparence et peuvent avoir des effets néfastes pour le consommateur. Ces solides peuvent être grossièrement classés comme suit :

- ✓ impuretés dissoutes (sels minéraux dissous, molécules organiques etc.),
- ✓ colloïdes,
- ✓ solides en suspension.
- ✓ En fait, cette classification recouvre celle de la taille des particules concernées, on saisit que les particules les plus difficiles à éliminer sont les plus fines.

A cette notion de dimension, s'ajoutent deux autres encore plus importantes qui sont

celles du rapport surface/volume des particules colloïdales qui leur confère des propriétés d'adsorption très prononcées, et celle de leur charge électrique de surface. Pour leur étude, les colloïdes sont classés, arbitrairement, en deux groupes principaux ;

les colloïdes hydrophiles : ils proviennent de substances solubles présentant une affinité pour l'eau. Dans ce groupe se trouvent les protéines, les carbohydrates et, d'une façon générale, les produits organiques.

Les colloïdes hydrophobes : généralement plus gros et n'ont pas de couche protectrice.

Ils proviennent de substances peu ou pas soluble tels que les métaux, leurs oxydes et/ou leurs hydroxydes. Plus généralement, ce sont des produits minéraux.

L'existence des systèmes colloïdaux dépend de l'interaction entre deux particules. Elle met en jeu deux forces contraires : une force de répulsion et une force d'attraction [37-38-40].

III.6.1.2. Coagulation par adsorption

L'ajout d'un polymère à une dispersion colloïdale peut résulter en une série de phénomènes intéressants. Si le polymère s'adsorbe sur les particules, la dispersion peut être stabilisée ou déstabilisée. La stabilité a lieu lorsque l'interaction entre les polymères adsorbés conduit à une répulsion stérique ou électrostatique pendant l'approche des particules les unes des autres. Selon le mécanisme dominant, on parlera de stabilisation stérique ou électrostatique [118].

Quand les particules sont partiellement recouvertes de polymères, ces derniers peuvent former un pont en s'adsorbant sur deux particules simultanément. Ceci entraîne la floculation [38-39]. Lorsque le polymère n'a pas d'affinité pour les particules colloïdales, mais qu'il reste libre en solution, alors, selon les conditions, on peut avoir stabilisation ou déstabilisation de la suspension.

Pour deux particules qui s'approchent l'une de l'autre dans une suspension contenant des polymères libres en solution, le polymère doit être écarté du chemin séparant les deux particules pour que ces deux dernières puissent se toucher ; si la force nécessaire pour le retrait de ce polymère est élevé, on assiste à une stabilisation.

A de faible distance d'approche, il n'y a pas de polymères entre les particules, de sorte qu'un gradient osmotique s'installe entre ce liquide interstitiel et le reste de la solution. Comme résultat, du liquide veut sortir de cet espace entre les particules et une attraction s'installe entre ces dernières, créant une floculation par déplétion. Les effets des polymères sur la stabilité des suspensions colloïdales sont donc variés et leur étude, de même que l'interprétation des mécanismes impliqués, sont fort complexes. En effet, selon les conditions,

un même polymère peut être un agent dispersant ou agent floculant.

Egalement, le changement dans le pH du milieu affecte beaucoup les interactions entre le polymère et les particules, puisque la charge de surface et le potentiel zêta de la particule changent avec le pH.

III.6.1.3. L'emprisonnement dans un précipité

L'emprisonnement des particules colloïdales dans un floc peut aider à les déstabiliser. Ainsi, lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, un floc constitué de molécules d'hydroxyde d'aluminium possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation de précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc [38]. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation [119].

III.6.1.4. Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non anioniques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par "pontage" des polymères [120]. Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut rentabiliser les colloïdes. Les polymères verront alors chacune de leurs extrémités être adsorbées par la même particule, d'où une rentabilisation

III.6.2. Cinétique de la coagulation et de la floculation

La théorie cinétique de la floculation a été établie en 1917 à partir de résultats de travaux de nombreux chercheurs qui étudiaient ce phénomène [119]. Depuis lors, peu d'améliorations ont été apportées à ce formalisme que de nombreuses expériences ont confirmé. On distingue trois types de mouvement qui anime les particules dans la suspension :

- La floculation rapide, ou péri cinétique, qui se produit quand les particules sont animées seulement par des mouvements browniens ;
- La floculation lente, ou ortho cinétique, qui intervient en conditions turbulentes quand l'agitation de la suspension crée un gradient de vitesse entre les particules ;
- La floculation par entraînement, qui se produit dans une solution qui décante quand les grosses particules, tombant plus vite, entraînent les plus petites avec elles.

III.6.3. La floculation péri cinétique

La floculation peut être décrite en trois étapes différentes. En premier, les particules primaires s'agglomèrent pour former des micros floes denses. La seconde étape est définie par une diminution de la densité. Après la réorganisation du micro floe, la troisième étape donne lieu à la stabilisation de la densité [121] et à une croissance homogène du floe. La première analyse cinétique de coagulation brownienne de Von Smoluchowski suppose les forces répulsives négligeables. Cette condition est souvent identifiée dans la littérature comme floculation rapide. Il utilisa un modèle simple de diffusion pour calculer la vitesse des collisions. Les interactions hydrodynamiques sont négligées, et l'influence entre particules est modélisée par une force de liaison des particules en contact.

La vitesse de floculation ou variation du nombre de particules au cours du temps est donnée par :

$$\frac{dn}{dt} = \alpha \frac{4kT}{3\eta} n^2 \quad (\text{III.1})$$

n : nombre de particules par unité de volume

a : fractions des chocs efficaces

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

η : viscosité dynamique

d : diamètre de la particule

Cette floculation n'intervient que pour de petites particules dont la taille est inférieure à 1 micro.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes étapes d'une chaîne de traitement d'eau potable en nous basant sur la chaîne la plus complète possible et la plus courante. Nous avons détaillé, plus particulièrement, le procédé de coagulation-floculation. Nous avons décrit les différents paramètres physico-chimiques influençant le bon fonctionnement du procédé de coagulation-floculation. La coagulation est l'une des étapes les plus importantes dans le traitement des eaux de surface.

La difficulté principale est de déterminer la quantité optimale de réactif à injecter en fonction des caractéristiques de l'eau brute. Un mauvais contrôle de ce procédé peut entraîner une augmentation importante des coûts de fonctionnement et le non-respect des objectifs de qualité en

sortie. Cette opération a également une grande influence sur les opérations de décantation et de filtration ultérieures.

Le contrôle de cette opération est donc essentiel pour trois raisons : la maîtrise de la qualité de l'eau traitée en sortie (diminution de la turbidité), le contrôle du coagulant résiduel en sortie (réglementation de plus en plus stricte de la présence de coagulant résiduel dans l'eau traitée) et la diminution des contraintes et des coûts de fonctionnement (coûts des réactifs et des interventions humaines).

REFERENCES

- [1] Bachir MAGHZILI thèse de doctorat
- [2] VALIRON F., Gestion des eaux : alimentation en eau- assainissement, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, 1989.
- [3] VALIRON F., Gestion des Eaux : principes - moyens - structures, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, 1990.
- [4] CLAUDE CARDOT ; 1999. Les traitements de l'eau, génie de l'environnement.
- [5] CYRIL GOMELLA ET HENRY GUERREE, 1978. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées.Ed.Eyrolles, France.
- [6] O.BOURAS, M.HOUARI AND H.KHALAF (1999), Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite, Toxicol. Environ. Chem., 20, 221-227
- [7] MASSCHELEIN W.J, 1997. Processus unitaires du traitement de l'eau potable
- [8] FIESSINGER F. And BERSILLON J.L (1977)- Polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium par la coagulation des eaux. Tribune du cebedeau 399, 52-68.
- [9] LA MER V.K. AND HEALY T.W. (1963); The rôle of filtration in investigating flocculation and redispersion of colloïdal dispersions. J.Phys.Chem.67, 2417-2420;
- [10] LA MER V.K. (1964) Coagulation symposium-introduction. J.Colloid Science 19, 291.
- [11] OVERBEECK J.TH.G.(1977) récent développements in thé understanding of colloid stability journal of colloid and interface science. 58,402-422.
- [12] GREGORY J. (1973) Rates of flocculation of latex particles by cationic polymers. Journal colloid and interface science. 42, 448-456.
- [13] OTTEWILL R.H. (1977) - Stability and instability in disperse Systems. Colloid and interface Science, vo.I, edited by Kerker M., Zettelmoyer A.C., Rowell R.L., Académie Press inc.
- [14] BLACK A.P (1963) SToichiométry of thé coagulation of color-causing organic compound ferrie sulfate. Journal AWWA 55, 1347-1366.
- [15] DEMPSEY B.A., GANHO R.M. AND O'MELIA G.R (1984) - The coagulation of humic substances, by means of aluminium salts. Journal AWWA. 88,129-142.
- [16] AMIRTHARAJAH A. AND MILLS K.M. (1982) Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. Journal AWWA 74, 210-216.
- [17] HUNDT T.R. AND O'MELIA C.R. (1988) - Aluminium fulvic acid interactions: mechanisms and applications. Journal AWWA 80, 176-186.
- [18] DENNETT K.E., AMIRTHARAJAH A., MORAN T.F. AND GOULD J.P. (1996)

coagulation: its effect on organic matter. Journal AWWA 88, 129-142.

[19] MOFFETT J.W.(1968)- The chemistry of high-rate water treatment. J. American water Works Association 60, 1255-1270.

[20] [68] EDWARDS G.A. AND AMIRTHARAJAH A. (1985) removing color caused by humic acids. Journal AWWA 77, 50-57;

[21] RANDTKE S.J. (1988) - Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. Journal AWWA 80, 40-56.

[22] JOHNSON P.N. AND AMIRTHARAJAH A. (1983) ferrie chloride and alum as single and dual coagulants. Journal AWWA 75, 232-239.

[23] CHOWDHURY Z.K., AMY G.L. and baies R.C.(1991) Coagulation of submicron colloid in water treatment by incorporation into aluminium hydroxide floc. Environ. Sci. Technol. 25, 1766-1773 ;

[24] CROZES G., WHITE P. AND MARSHALL M.(1995) Enhanced coagulation : its effect on NOM removal and chemical costs. Journal AWWA 87, 78-89.

[25] GREGOR J.E., NOKES CJ. AND FENTON E. (1997) Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation water research 31, 2949-2958.

[26] WHITE M.C., THOMPSON J.D., HARRINGTON G.W. AND SINGER P.C.(1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. Journal AWWA 89, 64-77;

[27] RANDTKE S.J.(1993)- Coagulation of natural organic matter. Origin, characterization, and engineering aspects 136, 11-19.

[28] LEFEBVRE E. AND LEGUEE B.(1990). Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. Water research 24, 591-606.

[29] RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.Y. AND CASES J.M.(1984) . Study of adsorption of long chain sodium alkyl sulfonate onto aluminium hydroxide gels. Colloids surface 9, 273-293.

[30] RAKONTONARIVO E ., BOTTERO J.Y., CASES J.M ET LEPRINCE A. (1985). Colloids surf. 16, 153.

[31] VILGE-RITTER A. (1977). Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique des eaux de surface par coagulation-floculation à l'aide des sels d'aluminium ou de fer. Thèse de l'université de droit, d'économie et des sciences d'Aix- Marseille. Faculté des sciences et techniques de Saint Jérôme, 209 pp.

[32] LARTIGES B.S., BOTTERO J.Y., DERRENDINGER L.S., HUMBERT. TEKELY P.

and Suty H. (1997) Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminium: an ²⁷ Al solid state NMR Investigation Langmuir 13, 147-152.

[33] CRISTENSEN J.B. TIPPING E., KINNIBURGH D.G., GRON C. AND CHRISTENSEN T.H.(1998). Proton binding by groundwater fulvic acids of different age, origins, and structure modelled with the white-thé model V and nica-donnan model. Environ. Sci. Technol. 32, 3346-3355;

[34] BARTSCHAT B.M., CABANISS S.E. AND MOREL F.M.M.(1992). Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. Environ. Sci. Technol. 26, 284-294.

[35] TIPPING E. (1993). Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances. Environ. Sci. Technol. 27, 520-529;

[36] TIPPING E., BACKES C.A. AND HURLEY M.A.(1988). The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: a model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. Water research 22, 597-611.

[37] BOTTERO J.Y., LARTIGES B.(1992). Séparation solide-liquide par coagulation-floculation : les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes. Mines et carrières : industrie minière- les techniques.

[38] DEGREMONT (1989). Memento technique de l'eau, éd. Dégremont. Technique et documentation lavoisier. France.

[39] REYMOND DES JARDINS (1997). Le traitement des eaux

[40] CLAUDE CARDOT (1999). Génie de l'environnement. Le traitement de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques..

[41] JEAN PAUL BEAUDRY (1984). Traitement des eaux. Le griffon d'argile inc.

[42] JEAN CLAUDE BOEGLIN. Propriétés des eaux naturelles, Technique de l'ingénieur, traité environnement.

[43] HUNDT T.R., O'MELIA C.R. (1988). J. Am water works associ. 176.

[44] C.JOLICOEUR et HAASE. Sci. Tech. Eau, 22, 31(1989).

[45] A.P. BLACK ET CH. CHEN, J. AWWA, 59, 1173(1967).

[46] LIND C., Coagulation Control and Optimization: Part 1, Public Works, Oct. 1994.

[47] LIND C., Coagulation Control and Optimization: Part 2, Public Works, Nov. 1994.

[48] CIDF Centre International De Formation. Principes généraux de traitement des eaux, Lyonnaise des Eaux, 2000.

[49] W. CHAMOT ET B. STEWART, communication personnelle, Nelco chemical Co., Chicago.

[50] A. AMIRTHARAJAH ET K. M. MILLS, Annual conférence proc. , Water for thé

world-Challenge of the 80's, Part 1 session 1-20(1980)] .

[51] R. BUYDENS, W. MASSCHELEIN ET G. FRANSOLETT, *TECH. Eau*, 250, 2(1996)

[52] PACKHAM R.F. (1960). The coagulation process III. The effect of pH on the precipitation of aluminium hydroxide W.R.A. techn pap. 17.

[53] STUMMM W., MORGAN J.J- Chemical aspects of coagulation. *J.A.W.W.A.*, 8,971-994, 1962.

[54] HSU P.H., BATES T.F- Formation of x-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. *Minéral mag.*, 33,749-768, 1964,

[55] VAN CAUWELAERT F.H., BOSMANS H.J.- Polycations formés dans l'hydrolyse de l'ion aluminium. *Revue de chimie minérale*, 6,611-623, 1969.

[56] BERTSCH, P.M. ET D.R. PARKER. 1996. Aqueous polynuclear aluminum species. In : G. Sposito (éd.), *The environmental chemistry of aluminum*, 2e éd., CRC Press, Boca Raton (Fla.), p. 117-168.

[57] PARKER, D.R. ET P.M. BERTSCH. 1992a. Identification and quantification of the «A113» tridecameric polycation using ferron, *Environ. Sci. Technol.*, 26: 908-914.

[58] PARKER, D.R. ET P.M. BERTSCH. 1992b. Formation of the «A113» tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 26: 914-921.

[59] WEATHERLEY, N.S., O.P. RUTT, S.P. THOMAS ET S.J. ORMEROD. 1991. Liming acid streams — aluminum toxicity to fish in mixing zones, *Water Air Soil Pollut.*, 55: 345-353.

[60] LACROIX, G.L. 1992. Mitigation of low stream pH and its effects on salmonids, *Environ. Pollut.*, 78: 157-164.

[61] ROSSELAND, B.O., LA. BLAKAR, A. BULGAR, F. KROGLAND, A. KVELLSTAD, E. LYDERSEN, D.H. OUGHTON, B. SALBU, M. STAURNES ET R. VOGT. 1992. The mixing zone between limed and acidic river waters: complex aluminum chemistry and extreme toxicity for salmonids, *Environ. Pollut.*, 78: 3-8.

[62] NEVILLE, C.M., B.D. LAZERTE ET J.G. RALSTON. 1988. Aluminum. Scientific criteria document for development of provincial water quality objectives and guidelines, Direction des ressources en eau, ministère de l'Environnement et de l'Énergie de l'Ontario, Imprimeur de la Reine pour l'Ontario, Toronto (Ont.) (Log 88-2330-041; PIBS 1026).

[63] [58] LAZERTE, B.D., G. VAN LOON ET B. ANDERSON. 1997. Aluminum in water, Ministère de l'Environnement de l'Ontario (inédit).

[64] HOSSAIN, M.D. ET D.H. BACHE. 1991. Composition of alum flocs derived from a

coloured, lowturbidity water, *Aqua*, 40(5): 298-303.

[65] BARNES, L.M. 1985. Some characteristics of primary sludges derived from physico-chemically treated sewage, *Water Pollut. Control*, 84: 502-514.

[66] RAMAMOORTHY, S. 1988. Effects of pH on speciation and toxicity of aluminum in rainbow trout (*Salmo gardneri*), *Journal canadien des sciences halieutiques et aquatiques*, 45: 634-642.

[67] JOHNSON P.N. AND AMIRTHARAJAH A. (1983) ferrie chloride and alum as single and dual coagulants. *Journal AWWA* 75, 232-239.

[68] BERSILLON.J.L. (1978). Quelques formes polycationiques d'aluminium. *Journal Français d'hydrologie* 2, 91-102.

[69] BOTTERO J.Y. BERSILLON J.L (1989). Aluminium and iron III chemistry, some implication for organic substances removal. Aquatic humic substances. In influence on fate an treatment of pollutants "I.J. Suffet and P. MarcCarthy Ed. *Advances in chemistry Séries 219*. American Chemical Society, Washington, 425-442.

[70] LE PRINCE A., FIESSINGER F. AND BOTTERO J.Y.(1984). Polymerized iron chloride: an improved inorganic coagulant J. *American waters works association* 76, 93-97.

[71] BERTSCH P.M., LAYTON W.J. AND BARNHSEL R.I.(1986). Speciation of hydrology aluminium solutions by wet chemical and aluminium ²⁷ NMR methods. *Soil.Sci. Soc. AmJ.*50, 14-1454.

[72] KLOPROGGE J.T., SEYKENS D., JANSEN J.B.H. AND GEUS J.W. (1992). A²⁷ Al nuclear magnetic résonance study on thé optimalization of thé development of thé Al 13 polymer. *Journal of non-crystalline solids* 142, 94-102.

[73] BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. AND POIRIER J.E.(1980). Studies of hydrolyse aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *Journal of physical chemistry* 84, 2933-2939.

[74] AXELOS M., TCHOUBAR D., BOTTERO J.Y. AND FIESSINGER F. (1985). Détermination par D.P.AX. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Etude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium (OH)_x avec x=2,5 et 3. *Journal de physique* 9, 1587-1593.

[75] BOTTERO J.Y. AND FIESSINGER F. (1989). Aluminium chemistry in aqueous solutions. *Nordic and paper research journal* 2, 81-89.

[76] MATIJEVIC E., TANAUER.G.E ; KERKER M., Rêve of charge of lyophobic colloids by hydrolysed M ions I. *Aluminium Nitrate, J.coll.se.* 19, p. 333- 3342(1964).

[77] F.FIESSINGER- La coagulation: Errements anciens et connaissance nouvelles

.T.S.M. l'eau, 4,147-162, 1976.

[78] F.FIESSINGER, BERSILLON J.L- Prépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium par la coagulation des eaux. Tribune du cebedeau, 399,52-68,1977.

[79]JOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. AND POIRIER J.E.(1980). Studies of hydrolyse aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. Journal of physical chemistry 84,2933-2939.

[80]MARTELL A.E ET MOTEKAITIS R.J(1989). Coordination chemistry and speciation of Al (III) in aqueous solution. Environmental Chemistry of aluminium.T.E Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp.3-17.]

[81]HEM J.D, et C.E, .ROBERSON, Chemistry of aluminium in natural water. Form and stability of aluminium hydroxide complexes in dilute solution.U.S.G.S. Water supply paper1827 A, 1967;

[82] HSU P. H. & BATES, T. F., (1964), Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides, Minéral. Mag., 33, 749-768

[83] [2]BAES C. F. & MESMER R. E. (1976), thé hydrolysis of cations, Wiley, New York, 496 p.

[84] MATIJEVIC E., MATAI K. J., OTTEWILL R. H. & KERKER M. (1961), Détection of métal ion hydrolysis by coagulation, J. Phys. Chem., 65, 826-830.

[85]BOTTERO J.Y., MARSHAL J.P.,CASES J.M., POIRIER J.E ., Bull.Soc.Chim. Fr. 1420-1428 (1982).148

[86]DEMPSEY B.A., XIAOXIN.M., Bench. Scale production characterization and application of polyaluminium sulphate(PAS). AWWA research Foundation, 1989.

[87]AKITT J. W., GREENWOOD N. N., KHEDENVAL B. L. & LESTER G. R. (1972), 27A1 nuclear magnetic résonance studies of hydrolysis and polymérisation of thé hexa-aquoaluminium III cation, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 5, 604-610.[50]

[88] BOTTERO J.Y. BERSILLON J.L (1989). Aluminium and iron III chemistry, some implication for organic substances removal. Aquatic humic substances. In influence on fate an treatment of pollutants "I.J. Suffet and P. MarcCarthy Ed. Advances in chemistry Séries 219. American Chemical Society, Washington, 425-442.

[89]JOHANSON L.G on thé crystal structures of some basic aluminium salts, Acta chemical scandinavica, 14: 771- 776(1962). (150)

[90]WELLS A.F., structural inorganic chemistry oxford science clarendon press, 1985(151)

[91]JCHANGUI M., Hydrolyse des sels d'aluminium,PHD, Louvain La neuve Lamberty,

1988.[152]

[92]WOOD P.E., SIEDLE A.R., HILL J.R. An ²⁷ Al NMR study of the in situ hydrolysis of aluminium salts. In proc. Of the international chemical congress of pacific basin societies, Honolulu, 1989..[153]

[93] BERSILLON. J.L- Clarification des eaux par l'utilisation des polymères basiques d'aluminium. Thèse de doctorat d'ingénieur, université de Nancy, 1,1977

[94] POIRIER J.E ., FIESSINGER F. (1980). Relations entre la taille et la densité des floes formés lors d'un traitement de coagulation

[95] POIRIER J.E(1979). Utilisation industrielle des polymères basiques d'aluminium pour la clarification des eaux. Thèse de 3^{ème} Cycle, Nancy INPL.

[96] [DRISCOLL C.T ET LETTERMAN R.D(1995). Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters environmental, 3, 287-309.]

[97]J.Y.BOTERRO, B.LARTIGES (Séparation liquide-solide par coagulation floculation : les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes, 1992)

[98]J.L. BERSILLON(quelques formes polycationiques d'aluminium, société dégrémont France, journal d'hydrologie 1978

[99]M.CLEMENT, R.SEUX ET B.MOUSSA (tribune Cebedeau, n°480, 36,pp.469-481.(1983);

[100] CLAIR T.A., SAYER B.G., KRAMER J.R. AND EATON D.R.(1996). Seasonal variation in the composition of aquatic organic matter in some Nova Scotian brownwaters: a nuclear magnetic resonance approach. Hydrobiologia 317, 141-1150.

[101] WOODWELL G.M., WHITTAKER R.H., REINERS W.A., LIKENS G.E., DELWICHE C.C. AND BOTKIN D.B. (1978). The biota and the world carbon budget. Science 199, 141-146.

[102] THURMAN E.M. AND MALCOLM R.L.(1981). Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol. 15, 463-466.

[103] JONES M.N., BRYAN N.D.(1998). Colloidal properties of humic substances advance in colloid and interface Science 78, 1-48.

[104] AIKEN .G. AND COTSARIS E. (1995). Soil and hydrology: their effect on NOM. Journal AWWA 87, 36-46.

[105] BERSILLON J.L., LARTIGES B., THOMAS F. AND MICHOT L. (1999). The transformation of water quality: from contribution to water treatment. Effect of mineral-organic-microorganic. Interactions on soil and freshwater environments. Berthelin J., Huang P.M.; Bollag J. and Andreux F.. Eds. Kluwer Académie/plénum

publishers, New York.

- [106] GADEL F. AND BRUCHET A. (1987). Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the characterization of humic substances resulting from decay of aquatic plants in sediments and waters, *Water Research* 21, 1195-1206.
- [107] EDZWALD J.K., HAFF J.D. AND BOAK J.W. (1977). Polymer coagulation of humic acid waters. *Journal of the Environmental Engineering Division* December, 989-1000.
- [108] SCHNITZER M. AND KHAN U.S.(1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, 327pp.
- [109] BUFFLE J. (1984). Natural organic matter and metal-organic interactions in aquatic Systems. In *metal ions in biological Systems*. Dekker Eds, 165-221.
- [110] MEYBECK M. (1982). Carbon nitrogen and phosphorus transport by World Rivers. *American journal of science* 282, 401-450.
- [111] DEMPSEY B.A., GANHO R.M., O'MELIA C.R. (1984) *J. Ain, Water Works associ...* 76,141
- [112] O'MELIA C. (1988). Papier présenté à la conférence AEEP Fundam.Res. Direct.Environ-Eng., Arlington, Texas.
- [113] RAKONTONARIVO E ., TONDRE C., BOTTERO J. Y ET MALLEVILLE J.(1989). *Water. res.* 23, 1137.
- [114] RAKONTONARIVO E ., BOTTERO J.Y., CASES J.M ET LEPRINCE A. (1985). *Colloids surf.* 16, 153.
- [115] BOTTERO J.Y., TCHOUBAR D., CASES J.M., FRIPAT J.J ET FIESSINGER F. (1988). *Résumés des communications, interfacial phenomena in biotechnology materials*, 459.
- [116] F.EDELINE (1992). *L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie*.
- [117] SATO T., KOHNOSU.J.(1991). *Colloid interface.Sci.* 143-434.
- [118] ERNEST M.H. (1985). *Fundamental problems in statistical mechanics. Vol. VI*. Edité par E.D.G. Cohen. North Holland publishing Company, Amsterdam. P. 329.
- [119] TCHOBANOGLOUS, G., SCHROEDER, E.D.(1987). *Water quality*. Addison-Wesley Publishing company, Reading Massachusetts, 768 p.
- [120] AMIRTHARAJAH, A., O'MELLA, C.R. (1990). *Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation*. Chapitre 4 dans *Water quai and Treatment : a Handbook of Community Water Supplies*. A WWA. 4e édition, p. 269-365.
- [121] KLIMPEL R.C., HOGG R.(1991). *Colloids surf.*, 55,279.

[122] RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.Y., THOMAS F., POIRIER J.E. AND CASES J.M.(1988). Electrochemical modelling of freshly precipitated aluminium hydroxide-electrolyte interface. *Colloids and surfaces* 33, 191-207.

IV.1. Introduction

L'adsorption occupe une place importante parmi les divers procédés de séparation ; donc il est impératif de bien connaître ce processus pour pouvoir l'appliquer et expliquer ses phénomènes. Ce chapitre contient un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption et des données sur les adsorbants les plus utilisés. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la détermination des grandeurs caractéristiques relatives à la porosité d'un solide à partir de quelques modèles d'isothermes d'adsorption.

IV.2. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption, processus découvert par Fantana et Scheele en 1777, peut être définie comme étant la fixation superficielle d'un fluide (gaz ou liquide), l'adsorbat, sur un solide, l'adsorbant. Ce phénomène exothermique est dû à l'existence de forces d'interaction entre les deux composés (figure IV.1) et à une orientation des molécules en surface. La notion d'adsorption a été introduite pour la première fois par Kayser en 1881 afin de différencier l'accumulation des molécules de gaz sur une surface solide de l'absorption gazeuse où les molécules du gaz pénètrent au sein du solide [1].

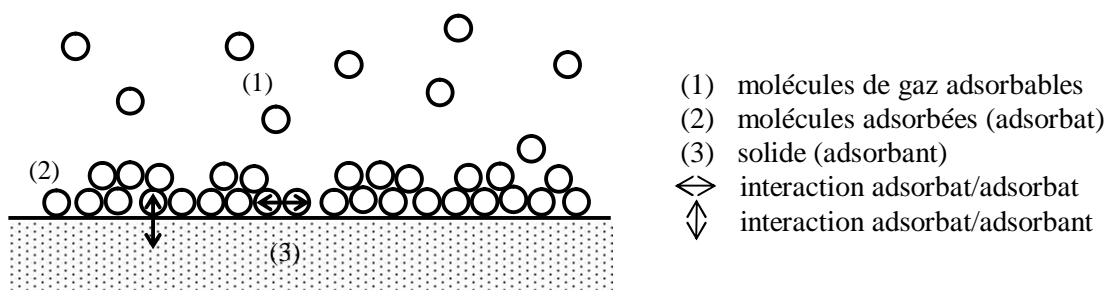


Figure IV.1 : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

IV.3. Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces responsables de la formation de la couche inter faciale : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption).

IV.3.1. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique s'effectue avec formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant et, par conséquent, met en jeu des énergies élevées,

typiquement entre 100 kJ.mol^{-1} et 400 kJ.mol^{-1} . Cette adsorption communément appelée chimisorption, est monocouche puisque, au plus, une seule couche d'adsorbat peut se lier chimiquement à la surface, et spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule d'adsorbat et un site spécifique de la surface. Enfin, la chimisorption est irréversible et associée, comme la plupart des réactions chimiques, à une énergie d'activation [2].

IV.3.2. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des forces intermoléculaires relativement faibles (Energies d'adsorption $< 100 \text{ kJmol}^{-1}$). La liaison engendrée entre l'adsorbat et le support est essentiellement physique (forces de Van der Waals) [3]. En outre, contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique peut être multicouche. La physisorption se produit généralement à basse température et ne nécessite aucune énergie d'activation. Ce phénomène d'adsorption est par ailleurs réversible. Une augmentation de température ou une diminution de pression provoque la désorption des molécules physisorbées et leur retour dans la phase initiale [4].

IV.4. Mécanisme de l'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent [5]. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface.

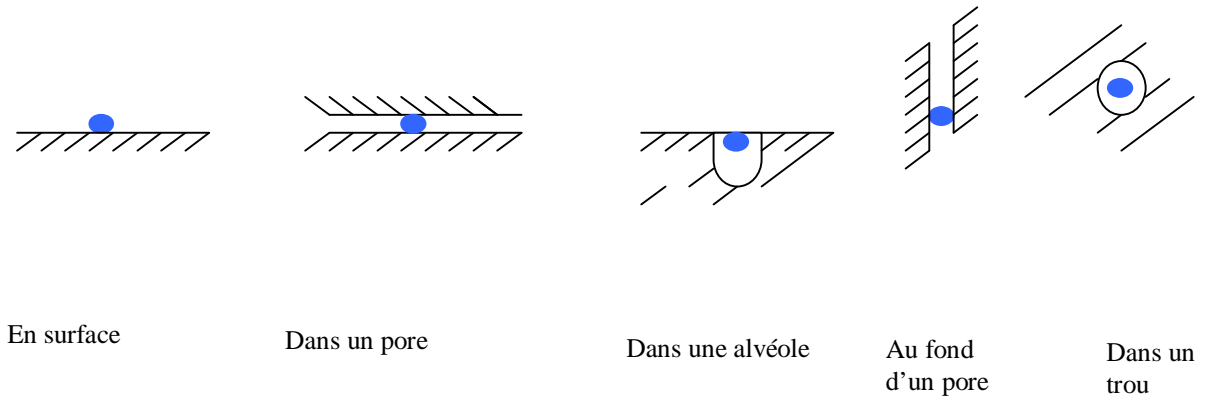


Figure IV.2 : Configuration spatiale des différentes interfaces [6].

IV.5. L'adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être, dans un premier temps, approché par des essais discontinus (batch test). Ces essais se déroulent dans un réacteur parfaitement agité où le liquide contenant l'adsorbât est mis au contact de l'adsorbant. Ces essais permettent, en particulier, de juger l'efficacité de différents adsorbants, de déterminer leur temps d'équilibre, d'estimer les concentrations résiduelles que l'on pourra atteindre en polluant, et de mettre en évidence l'influence des principaux paramètres sur le processus d'adsorption (temps d'équilibre d'adsorption, capacité d'adsorption, pH, température, vitesse d'agitation, etc.).

Le tracé des isothermes d'adsorption est utile afin de juger de l'efficacité d'un traitement ; les résultats obtenus au cours de tels essais peuvent être généralement interprétés selon des relations empiriques ou des modèles théoriques.

IV.6. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption-désorption (qui représentent la quantité de matière adsorbée N_a en fonction de la concentration d'équilibre ou de la pression du fluide adsorbable à température constante) fournissent des indications sur la nature des interactions adsorbant-adsorbât, adsorbât-adsorbât et sur les caractéristiques géométriques de l'adsorbant (surface externe, surface interne ou surface poreuse, porosité, capacité d'adsorption, etc.). De manière simplifiée, la surface externe d'un solide correspond à l'enveloppe entourant les particules ou les agglomérats qui le constituent. Mais les surfaces d'un solide étant rarement lisses à l'échelle atomique, la

surface externe englobe également toutes les proéminences et la surface des fissures qui sont plus larges que profondes. La surface interne comprend par conséquent les parois de toutes les fissures, pores et cavités plus profonds que larges et accessibles à l'adsorbat [7].

Les mécanismes de remplissage des pores dépendent de la forme des pores et sont influencés par les propriétés de l'adsorbat et par les interactions adsorbant-adsorbat. Ceci se traduit par des isothermes d'adsorption différentes selon le couple adsorbant-adsorbat considéré. Il existe 6 types d'isothermes d'adsorption (Figure III. 1). La concavité initiale des isothermes de type I, II, IV et VI par rapport à l'axe des abscisses traduit des interactions adsorbant-adsorbat fortes par rapport à celles adsorbant-adsorbant [8].

Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type IV. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

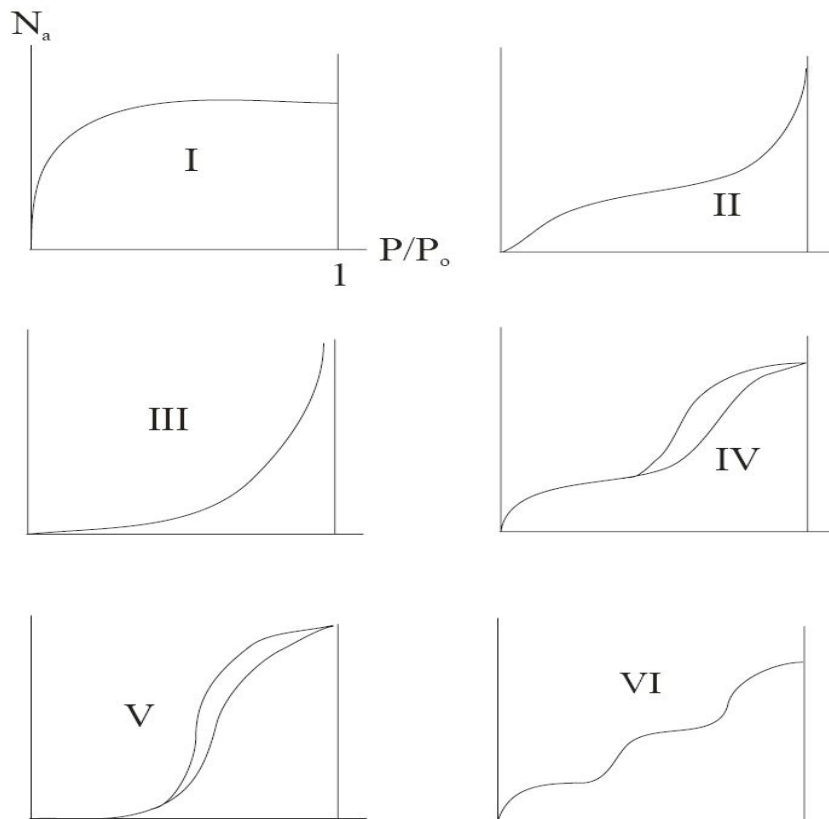


Figure IV.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al. [9-10].

IV.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Après une analyse qualitative de la forme des isothermes, les données d'adsorption sont analysées de manière quantitative à l'aide de modèles mathématiques afin de caractériser vis-à-vis des molécules sondes utilisées la texture poreuse des échantillons étudiés en terme de volume poreux, de surface externe et de surface totale. Différents modèles existent tel que:

- le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET),
- le modèle de Polanyi-Dubinin,
- la méthode t de Lippens et De Boer.

IV.7. 1. Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [11]

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est le modèle le plus fréquemment utilisé pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux ou finement divisés.

La théorie BET repose sur trois hypothèses :

- tous les sites d'adsorption sont énergétiquement homogènes,
- les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables,
- ces interactions diminuent de façon importante à partir de la deuxième couche adsorbée.

L'équation BET se présente sous la forme :

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \cdot p/p_s \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- V : volume adsorbé à la pression relative p/p_s et à la température T,
- V_m : volume adsorbé dans la monocouche ou son équivalent,
- p_s : la pression de vapeur saturante à la température T,
- c : la constante BET (proportionnelle à $\exp[(E_1-E_L)/RT]$ avec E_1 : chaleur d'adsorption de la première couche et E_L : énergie de liquéfaction de l'espèce adsorbable).

Le domaine de linéarité de l'équation BET est valable sur un intervalle de pressions relatives généralement comprises entre 0.05 et 0.35. Ce domaine est réduit à des pressions relatives plus faibles lorsque l'adsorption est très énergétique.

La capacité de la monocouche (ou de son équivalent V_m) est déterminée en traçant la droite de l'équation :

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right) \quad (\text{IV.2})$$

La surface spécifique S_{BET} est obtenue par l'équation II.3:

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot A_m \cdot N \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

- A_m : l'aire moyenne de la molécule adsorbée,
- N : le nombre d'Avogadro.

IV.7.2. Le modèle de Polanyi-Dubinin [12-7]

Le modèle de Polanyi-Dubinin permet de connaître le volume des pores accessible à l'espèce adsorbable choisie.

La théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi est fondée sur un caractère purement thermodynamique et conduit à une courbe caractéristique $\varepsilon = f(V)$ pour chaque couple adsorbant/adsorbat reliant le volume adsorbé (à la température T et à la pression p) au potentiel d'adsorption ε :

$$\varepsilon = R.T.\ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \quad (\text{IV.4})$$

Ce potentiel est défini comme l'affinité chimique de la transformation de l'espèce adsorbable à l'état liquide (à la pression p_s et à la température T) à son état adsorbé (p, T).

La relation suivante (Equation IV.5), désignée sous le nom d'équation de Dubinin-Radushkevich (équation DR) [13-7], permet d'accéder au volume maximal des micropores V_0 accessible à l'espèce adsorbable et à la constante D_{DR} caractéristique du couple adsorbant/espèce adsorbable étudié.

$$\log V = \log V_0 - D_{DR} \left[T \cdot \log\left(\frac{p_s}{p}\right) \right]^2 \quad (\text{IV.5})$$

Ces grandeurs sont obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la représentation linéaire $\log V = f([T \cdot \log(p_s/p)]^2)$.

L'équation DR est assez bien vérifiée dans le cas des charbons activés dans le domaine de remplissage des micropores.

Si la porosité de l'adsorbant est constituée de micropores et de mésopores, la représentation linéaire de l'équation caractéristique donne une valeur de V_0 en excès.

Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser d'autres modèles tels que la méthode t de Lippens et De Boer qui permet d'évaluer la contribution de chaque type de pores à la porosité totale du matériau.

IV.7.3. La méthode t de Lippens et De Boer [7-14]

Cette méthode consiste à comparer, à la même température, l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur un échantillon poreux à l'isotherme d'adsorption du même gaz sur un matériau de référence non poreux de même nature chimique. Elle conduit à la quantité de matière adsorbée dans les micropores et la surface externe du matériau.

Le principe est basé sur la courbe t standard représentant la variation de l'épaisseur statistique des couches adsorbées t sur un échantillon de référence non poreux en fonction de la pression relative p/p_s de l'adsorbat considéré. L'épaisseur statistique est définie par l'Equation IV.6 :

$$t = \left(\frac{n}{n_m} \right)_s \cdot \sigma \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

- n : la quantité de matière adsorbée par l'échantillon de référence (S) à la pression relative p/p_s ,
 - n_m : la quantité de matière adsorbée dans la monocouche équivalente (évaluée par la méthode BET),
 - σ : l'épaisseur de la monocouche, correspondant au diamètre cinétique de la molécule sonde utilisée (dans notre étude, il s'agit de l'azote de diamètre cinétique de 0.354 nm).
- Ce modèle repose sur l'hypothèse que l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée ne dépend que de la pression dès lors que les adsorbants étudiés et celui de référence sont analogues du point de vue énergétique et/ou chimique. Il est alors possible d'exprimer, en remplaçant p/p_s par t , la quantité de matière adsorbée par le solide poreux en fonction de l'épaisseur t .

Différents cas de figure peuvent se présenter selon la nature de la porosité du matériau étudié :

- l'échantillon est microporeux, la courbe t décrit la droite de l'équation (Equation IV.7) dans le domaine des pressions relatives élevée. Généralement, la quantité de matière adsorbée est exprimée en volume. Le volume total (V_t) est la somme des volumes adsorbés dans les micropores (V_μ) et sur la surface externe S_{ext} (V_e) :

$$V_t = V_\mu + V_e = V_\mu + t \cdot S_{ext} \quad (\text{Equation IV.7})$$

Un exemple de courbe t pour un adsorbant microporeux est présenté sur la figure IV.4 :

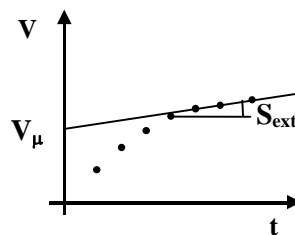


Figure IV.4 : Courbe t dans le cas d'un matériau poreux.

Ainsi, la courbe $V_t = f(t)$, transformée de l'isotherme d'adsorption par la méthode t , conduit à la détermination du volume d'adsorbé dans l'espace microporeux V_μ (ordonnée à l'origine) et de la surface externe spécifique équivalente S_{ext} (pente de la droite).

- l'échantillon analysé manifeste une méso porosité, voire une macroporosité, la courbe t se divise en trois domaines :

- la région des basses pressions relatives, la courbe t est une droite passant par l'origine dont la formule est représentée par l'équation IV.8, et dont la pente est proportionnelle à la surface totale S_T des échantillons.

$$V_t = S_T \cdot t \quad (IV.8)$$

- la région correspondant au phénomène de condensation capillaire de la phase adsorbée dans les mésopores.

- la région des hautes pressions relatives où la courbe t est une droite dont la formule est représentée par l'équation II.9, et dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent d'accéder respectivement au volume mésoporeux $V_{més0}$ et à la surface externe S_{ext} des matériaux.

$$V_t = V_{més0} + S_{ext} \cdot t \quad (IV.9)$$

IV.8. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant

IV.8.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure I-2).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores (Tableau I - 1) sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

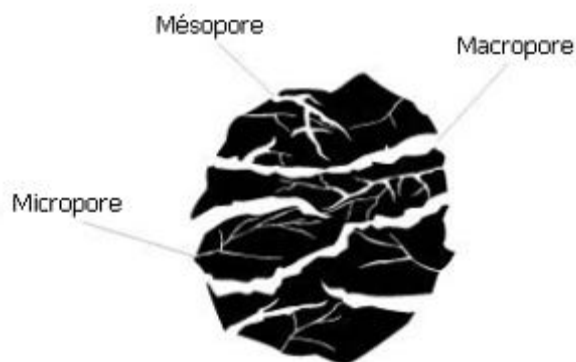


Figure IV.5 : Représentation schématique des différents types de pores

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

Tableau IV.1 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)

Désignation	Rayon des pores (nm)	Volumes poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	> 50	0,2 - 0,8	0,5 - 2

IV.8.2. Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique est calculée en mesurant à l'aide d'un prosimètre à gaz, la quantité d'un gaz adsorbé à

basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules.

Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante.

IV.9. Les grands types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées [15].

IV.9. 1. Mise en œuvre des différents adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes pour le dégraissage de la laine et des draps. Les charbons actifs furent développés au 19^{ème} puis la première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice. Ils sont maintenant concurrencés par des résines synthétiques, utilisables en particulier pour l'épuration des effluents industriels.

L'adsorption des polluants dans l'eau met en œuvre des technologies faisant intervenir le matériau adsorbant sous forme de poudre, en suspension dans l'eau ou des lits fixes ou fluidisés.

- a) le charbon actif

Dans le traitement des eaux, il est produit surtout à partir de charbon minéral, du coke et de la lignite. C'est une substance carbonée amorphe, activée de façon à posséder un très haut degré de porosité [15]. Grâce à son importante surface développée, le charbon actif peut enlever de l'eau la plupart des matières organiques solubles. Il est beaucoup moins efficace vis-vis des polluants minéraux. Lorsqu'il est utilisé en poudre, il est injecté directement dans le fluculo-décanteur et sa mise en œuvre ne nécessite qu'un investissement assez faible puisqu'elle ne bouleverse pas la conception des installations déjà existantes. La détermination de la dose optimale de charbon actif s'effectue par la même technique que celle des essais de floculation (Degrémont).

Lorsque le charbon est en granulés, l'adsorption est réalisée sur des filtres, en traitement tertiaire, pour piéger une pollution spécifique ayant traversé les traitements antérieurs. La combinaison du charbon actif avec l'ozone s'avère actuellement le meilleur procédé en nature d'affinage [8,10,17,20,38].

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart) entre les petites et les plus grandes valeurs peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

b) Alumine activée

Les filtres d'alumine activée sont utilisés soit seuls, soit en combinaison avec l'ozone. Dans le domaine de la production d'eau potable, l'application la plus connue est l'élimination du fluor.

Les aluminés activés sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3 , $0.5\text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [7,36,37,39-44].

C) résines synthétiques

Les résines synthétiques sont utilisées en colonnes d'adsorption pour le traitement d'eaux industrielles (chimie, pharmacie, produits alimentaires) et sont régénérées très facilement par voie chimique classique (acide ou soude) ou à la vapeur. A la différence de celle du charbon actif qui nécessite un transfert pour traitement dans des fours à exploitation très coûteuse, la régénération de ces résines s'effectue dans les colonnes d'adsorption [2,29].

d) Les argiles

L'argile est un excellent absorbant, dont les propriétés de rétention sont bien connues en agriculture. Elle fixe à la surface de ses microcristaux. Les roches argileuses sont formées de mélange de minéraux argileux auxquels viennent s'ajouter des minéraux tels

que les quartz, les micas. ...Du point de vue chimique, les argiles sont des silicates d'aluminium contenant entre autre des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer.

Ces argiles, et en particulier les bentonites sont utilisées essentiellement comme adjuvant de floculation dans le but de recharger artificiellement une eau contenant entre autre des cations alcalins, alcalino-terreux et du fer.

Ces argiles, et en particulier les bentonites, sont utilisées actuellement pour la décoloration des huiles végétales et animales ainsi que pour la clarification des vins par élimination des protéines [2].

Dans le domaine des eaux potables, la bentonite est utilisée essentiellement comme adjuvant de floculation dans le but de recharger artificiellement une eau contenant trop peu de matières en suspensions, ceci afin d'obtenir une meilleure décantation [10,15]. Dans la plupart des études sur la floculation des argiles, il s'agit en fait de considérer les suspensions d'argile (kaolinite, bentonite,...) comme une représentation synthétique des particules colloïdales présentes dans les eaux de rivière, ceci afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu autour de la coagulation [45-47].

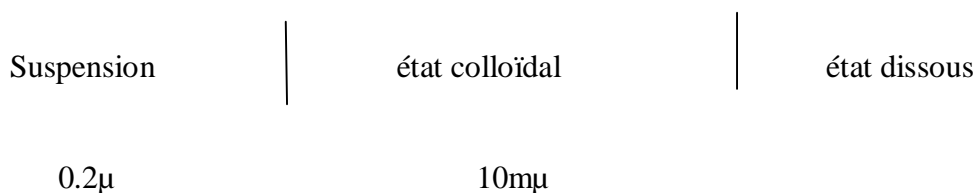
En parallèle, des études [48-50] ont mis en évidence l'affinité de la bentonite vis-à-vis de polluants métalliques grâce à sa grande capacité d'échange d'ions. En phase liquide, la bentonite peut présenter une grande sélectivité d'adsorption de certains composés organiques [51]. Tout ceci laisse envisager d'utiliser cette argile dans l'affinage des eaux de consommation.

IV.9.2. Rôle des matières en suspension et des sédiments

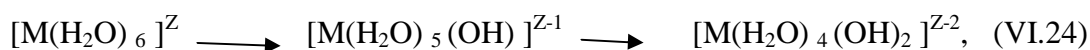
Les matières en suspension des eaux ainsi que les sédiments qui se déposent sur les fonds sont d'une grande diversité tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Les argiles d'espèces variées (Kaolinite, Montmorillonite etc.) souvent une composante dominante, donnant ainsi un rôle particulier à l'aluminium et à la silice qui en sont les constituants principaux. Mais l'on rencontre également des carbonates insolubles, des hydroxydes métalliques (Fe, Mn etc), du quartz et surtout des particules organiques formées tant de microorganismes que de produits de dégradation végétaux ou animaux.

Il résulte de cet état de fait l'intervention d'interfaces eau-solide extrêmement différentes. Le point commun à l'ensemble des systèmes mettant en jeu matières en suspension et sédiments se situe avant tout au niveau de l'importance des surfaces développées par ces interfaces.

Schéma des états dispersés par rapport à l'état dissous :



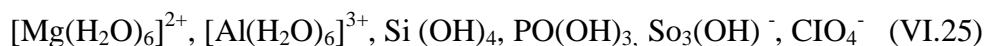
Selon Baes et Mesmer [53], les premières recherches sur l'étude de l'hydrolyse des cations ont débuté dès le début du XXème siècle. En effet, les travaux sur l'hydrolyse des cations et en particulier sur l'atome de chrome ont permis de conclure que les espèces polynucléaires se formaient à partir des monomères simples. A cette même période, déjà, un concept nommé "aquo-acidité" fut proposé dans lequel l'hydrolyse de cations est envisagée comme étant un déplacement progressif des protons à partir des molécules d'eau :



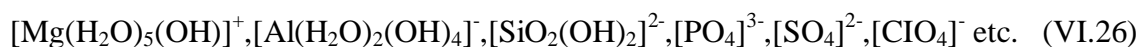
A partir de 1950, Sillen et ses collaborateurs à Stockholm, se sont intéressés à nouveau à l'hydrolyse des cations. Déjà en 1959, ils orientèrent toutes leurs recherches sur les différentes espèces issues des éléments de la troisième période du tableau périodique.

A travers les résultats obtenus, ils ont deux types d'espèces :

En milieu acide :



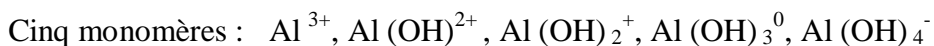
En milieu basique :



Ainsi, selon eux, la variation des espèces est due principalement à la densité de charge du cation central qui, dans le même temps, préserve son nombre de coordination.

Le phénomène d'hydrolyse-polymérisation-précipitation des espèces métalliques se caractérise en général par le rapport molaire d'hydroxylation noté "r" qui s'écrit de la manière suivante : $r = OH/Me$ (ou H/Ti dans le cas du titane).

De très nombreux auteurs se sont intéressés à la chimie en solution de l'aluminium trivalent et plusieurs modèles ont été proposés pour la structure et la composition des espèces polymères. Selon Baes et Mesmer [53], la chimie de l'aluminium dans l'eau peut être décrite fidèlement en utilisant :



Trois polymères : $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{13}]^{18+}$

Un précité : $Al(OH)_3$

Les travaux les plus approfondis ont essayé de relier la structure des polymères à celles des hydroxydes d'aluminium cristallisés qui sont principalement la gibbsite et la bayérite [54-57]. Certaines espèces comme $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ et la structure de Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ont été mises en évidence par diffusion des rayons X aux petits angles ou par RMN de ^{27}Al [58-62].

D'autres espèces telles que $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ (Matijevic et al., 1961) ou $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$ et $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$ [63-67] ne sont que des modèles proposés pour expliciter certains résultats expérimentaux. De nombreuses études sont actuellement en cours pour mettre en évidence la présence d'autres polymères en solution ainsi que leurs cinétiques de formation.

Contrairement à l'aluminium où l'on peut avoir des phases solides sous différentes variétés cristallines (bayérite, gibbsite), la phase $Fe(OH)_3$ qui existe sous forme de gels ferriques (ferrihydrites) est instable. Elle se déshydrate spontanément quelle que soit la température et cristallise en oxyde à $-Fe_2O_3$ (hématite) ou en oxyhydroxyde à $-FeOOH$ (Goethite). Les poly cations de fer qui sont très labiles et beaucoup moins connus conduisent très facilement à des colloïdes qui mènent à ces deux variétés. Seuls quelques poly cations (dimère, trimère) ont été caractérisés dans les solutions acides ($pH < 1,5$) et d'autres de type $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)]_2^+$ et $[Fe_2O]_4^+$ dans des complexes organiques ont été mis en évidence [68].

IV.9.3. Utilisation du charbon actif en poudre

L'usage du charbon actif en poudre demeure une technique très répandue du traitement de l'eau potable. L'utilisation du CAP améliore le goût et l'odeur de l'eau. C'est aussi un adjuvant de floculation pour la phase finale de la coagulation. On applique 10 à 20 g/m^3 (au grand maximum : 200 g/m^3 d'eau) et on agite la suspension. Le charbon ajouté est retenu par le filtre à sable final, qui se colmate d'autant plus vite. Le traitement

Se fait généralement avant la chloration, car en éliminant des matières organiques il diminue le besoin en chlore. Ils arrivent toutefois que la chloration rende les matières organiques mieux adsorbables, de sorte qu'il devient avantageux d'invertir l'ordre. Le charbon actif en poudre n'a pratiquement aucun effet de déchloration [76].

En principe on peut préparer du charbon actif à partir de toute substance organique solide : dans la pratique, on a surtout recours aux matières premières suivantes : houille, bois, noix de coco, bagasse, résidu de la distillation du pétrole, etc. Sa préparation comporte trois étapes :

- ▶ Déshydratation de la matière première en absence d'air, à une température entre 100 et 170°C,

- ▶ Carbonisation à une température initiale d'environ 300°C qu'on hausse graduellement jusqu'à 600°C, il s'ensuit une pyrolyse de la matière organique avec expulsion de CO, de CO₂, d'acides organiques, d'alcools et d'autres produits volatils laissant un carbone presque pur, contenant un peu de cendres minérales et du goudron,

- ▶ Activation du carbone à 1000°C en présence de vapeur d'eau ou d'un autre gaz faiblement oxydant, il s'ensuit l'expulsion et l'oxydation des résidus de goudron et la libération des pores de carbone. Le résidu est ensuite broyé ou pulvérisé pour former soit le charbon actif granulé (taille plus de 0.3 mm), soit le charbon actif en poudre (taille de 25 à 75 µm).

Une particule quelconque de charbon actif comporte un réseau de canalisation très fines et très ramifiées, ayant un diamètre de quelques nanomètres, la surface interne que présentent ces capillaires devient beaucoup plus importante que la surface externe de la particule et donne un rapport surface/volume énorme. La capacité d'adsorption d'un charbon actif est fonction de son rapport spécifique, celle-ci est indépendante de sa granulométrie et dépend plutôt de sa porosité. En revanche, la vitesse d'adsorption est fonction de la finesse des particules. Divers tests sont utilisés pour mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon actif, l'indice d'iode, par exemple, est déterminé en mettant 1g du charbon actif à l'étude en présence d'une solution aqueuse d'iode, 0.02mole/litre, à 20°C et en mesurant le nombre de mg d'iode adsorbé [76-83].

IV.9.3.1. Dimension des particules de charbon en poudre

La taille des particules du CAP influence fortement la vitesse d'adsorption.

IV.9.3.2. Spécifications

Outre la distribution de la taille des particules et les isothermes d'adsorption, la surface interne (500 à 800 m² /g), la teneur en eau (< 10% en poids) et le poids spécifique apparent (400 à 550 g/l) doivent aussi être spécifiés. Il faut encore surveiller la présence de métaux.

Cuivre < 20ppm

Plomb < 1ppm

Zinc < 20ppm

Arsenic < 2ppm

IV.9.3.3. Coagulation par pontage

Les particules de charbon qui sont dispersées dans l'eau peuvent être considérées comme plus grosses que la matière en suspension ordinaire. Le charbon peut être injecté soit juste avant la filtration, soit durant la floculation. Cette deuxième possibilité permet au charbon de contribuer à la coagulation par pontage. L'utilisation du charbon actif en poudre durant floculation est idéale dans un décanteur à flux ascendant dans lequel la purge des boues est effectuée à une profondeur intermédiaire [84-85]

IV.9.3.4. Filtration sur charbon actif granulaire

Dans le traitement de l'eau potable, le charbon actif trouve aujourd'hui une place de plus en plus importante comme filtre de charbon actif granulaire. Ceci est particulièrement le cas lorsque les sources d'eau sont fortement polluées.

IV.9.3.5 Emploi du charbon actif granulé

On emploie le charbon actif en granules dans les lits ou colonnes analogues aux filtres, avec des hauteurs de couche, cependant, plus considérables : il peut s'agir d'écoulement sous pression ou, enfin, de lits fluidisés avec écoulement ascendant. On tire alors plein profit du charbon actif car il est possible, au moyen d'un lit adsorbant, de réaliser la suppression entière des micro-polluants visés, d'autre part, il est possible de régénérer et de réactiver le charbon [77]. Bien que l'adsorption sur lit de granules soit exploitée depuis longtemps dans l'industrie, ce n'est que dans les dernières décennies que l'on a mis en œuvre de tels procédés pour l'affinage des eaux de consommation, on emploie à cette fin des lits à courant gravitaire, ces lits agissent donc, simultanément, comme des filtres.

IV.9.3.6. Propriété filtrantes du charbon

En plus du pouvoir adsorbant décrit par les isothermes d'adsorbant, d'autres propriétés importantes du charbon actif justifient son emploi comme substrat de filtration.

Ces caractéristiques sont les suivantes :

- Densité et mouillabilité du charbon
- Taille des particules
- Distribution et forme
- Résistance à l'abrasion
- Paramètres d'ingénierie tels que l'expansion d'un lit de particules et les caractéristiques de pertes de charge
- Cinétique d'adsorption et faculté de régénération

IV.9.4. Les charbons activés

Les charbons activés sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse [5-6-16-17]. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc [18-19-20]. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

IV.9.4. 1. Préparation des charbons activés à base de végétaux

Dans ce chapitre sont synthétisés quelques résultats de travaux et recherches scientifiques concernant la préparation de charbons activés à partir de sous produits végétaux. Une attention particulière a été consacrée à l'un de ces sous produits, les noyaux de dattes, car ce sont les matériaux utilisés pour la préparation des charbons activés de notre travail. De nombreux autres travaux concernant la préparation d'adsorbants à partir d'autres biomasses ont été exposés. Le chapitre se termine par un résumé des recherches concernant l'adsorption de molécules de différentes natures sur les adsorbants préparés à partir de noyaux de dattes.

➤ **Préparation des charbons activés à partir du bois et de ses résidus et dérivés**

A. Marcias, Garcia et al. (2003) ont préparé des charbons activés à base de plusieurs variétés de bois (bois du cèdre, du noyer et du châtaignier) par activation chimique avec de l'acide phosphorique à des concentrations de 36 et 85% en poids. Les résultats indiquent que les charbons préparés ont de meilleures propriétés texturales et de meilleurs rendements pour une concentration de 36% en poids de H_3PO_4 [21].

L. khezami et al. (2005) ont préparé des charbons activés par voie chimique en imprégnant les matériaux dans KOH à une température de 700 °C. Les matériaux végétaux utilisés sont du bois et ses constituants basiques à savoir : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Les résultats obtenus montrent que les surfaces BET sont assez importantes ; elles sont égales respectivement à 514, 678, 733 et 926 pour la lignine, la cellulose, le bois et l'hémicellulose. Le volume poreux totale dans le même ordre précédent de classement des matériaux est comme suit : 0.246, 0.333, 0.359, 0.443. L'utilisation des taux d'imprégnations (0.25, 0.50, 1.00) augmente la surface BET du bois de 733 à 1108 puis 1589 m^2/g respectivement. La capacité d'absorption de ces charbons à été déterminée par leur mise en contact avec deux molécules sondes : le phénol et le bleu de méthylène. Les capacités d'adsorption des charbons de lignine, cellulose, bois et d'hémicellulose sont égales à 32.47, 82.68, 130.81 et 238.66 mg/g pour le bleu de méthylène et égale à 27.13, 114.23, 125.14 et 151.04 pour le phénol. A partir de ces résultats l'on peut conclure que : l'élévation du taux d'imprégnation augmente considérablement la surface BET, que le bleu de méthylène est mieux adsorbé sur ces charbons, et que le charbon préparé à partir d'hémicellulose est le meilleur adsorbant quelque soit l'adsorbat. Les modèles de Freundlich et Langmuir satisfont à ces résultats [22].

A. L. Ahmad et al. (2006) ont utilisé un sous produit végétal du palmier : le bois du tronc pour fabriquer un charbon activés par activation physique à la vapeur d'eau et CO_2 . Les résultats expérimentaux ont montrés que les meilleurs conditions de pyrolyse sont un débit d'air de 7 m^3/h pendant 4heures et une température de 390 °C, que les meilleurs conditions d'activation sont un débit de 202.4 ml /s, une durée d'activation de 3.5 heures et une température de 806 °C. En effet, ces conditions de travail donnent un charbon activé avec une surface BET importante, égale à 1084 m^2/g , et une surface microporeuse égale à 931.6 m^2/g . ; l'adsorption du bleu de méthylène sur ce matériau à été testée, et a donné une capacité d'adsorption égale à 90.9 mg /g [23].

En revanche Jia Guo et Aik chong Luo (1999) ont aussi utilisé le bois des palmiers pour fabriquer des charbons activés physiquement, par du CO₂. Les meilleures conditions d'activations trouvées dans ce cas sont une température de 850°C et une durée d'activation de 2 heures. La surface BET est de 1410 m²/g et la surface microporeuse est égale à 942 m²/g. L'adsorption du NO₂ sur ce charbon a donné une meilleure capacité d'adsorption par rapport à celle obtenue dans le cas d'un charbon commerciale. Cette capacité varie linéairement et proportionnellement avec la surface BET [24]. Les résultats de ces deux derniers travaux sont en accords. En effet les conditions d'activation optimale son proches, les surfaces BET et les surfaces microporeuses aussi.

Les deux auteurs (2000) ont réitéré la même étude mais en activant les mêmes précurseurs végétaux par voie chimique. Ils ont imprégné les matériaux végétaux dans du KOH et du H₂SO₄ avec activation à 800 °C pendant 1heure. Les surfaces BET et les surfaces microporeuses trouvées lors des deux modes de traitement sont presque identiques pour les charbons traités avec H₂SO₄ et KOH respectivement (1410-1408 m²/g et 592-625 m²/g). Le caractère microporeux dominant de la surface, favorise l'adsorption des gaz. En effets des tests d'adsorption des gaz SO₂ et NH₃ ont montré que la capacité d'adsorption des charbons traités avec KOH est bien meilleure vis-à-vis du SO₂ comparé à la capacité du deuxième charbon [25].

La comparaison des résultats des deux travaux de Jia Guo et Aik chong Luo montre que, la méthode d'activation (qu'elle soit physique ou chimique) n'a pas un effet notable sur la surface BET des matériaux obtenus, alors qu'elle a un effet sur les surfaces microporeuses. En effet, la surface microporeuse à presque doublet lors de l'activation physique.

P. J. M. Grroh et al. (2006) ont utilisé le liège provenant du Portugal pour produire du charbon activé par voie chimique. Le matériau a été imprégné, pendant 3 jours, dans différents produits chimiques : l'acide phosphorique (H₃PO₄), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH), le carbonate de sodium (Na₂CO₃) et le carbonate de potassium(K₂CO₃). Les résultats d'adsorption d'azote indiquent que les surfaces BET sont assez importantes et proches : elles sont égales à 1066-1175-1615 et 1616 m²/g pour tous les précurseurs traités avec H₃PO₄, K₂CO₃, NaOH et KOH respectivement. Les précurseurs traités avec Na₂CO₃ font l'exception, leur surface ne dépassant pas les 386 m²/g. Les volumes poreux sont compris entre 0,5 et 0,7 cm³/g ; les diamètres des pores sont entre 0.7 et 1.3 nm lors de l'utilisation des produits

d'imprégnation basique alors qu'ils s'élargissent de 1.3 à 2.2 nm lors de l'utilisation de l'acide phosphorique. Ces diamètres indiquent que les charbons préparés ont une structure microporeuse dominante [26].

Plusieurs autres travaux concernant la préparation de charbons activés à partir du bois ou de ses composants existent [27-30].

➤ **Préparation des charbons activés à partir des noyaux d'olives**

M. L. Martinez et al. (2006) ont transformé des noyaux d'olives provenant d'Argentine, en charbons activés avec des propriétés adsorptives accrues, par traitement chimique avec des proportions de 50 et 75% en poids de KOH, à une température de 600 °C. Les résultats montrent que le rendement d'adsorption du charbon vis-à-vis de l'iode est meilleur ; pour le charbon en poudre, traité avec 75% en poids de KOH, elle atteint 1200 mg/g. L'analyse des charbons préparés, par microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que la structure est macroporeuse avec une distribution poreuse peu homogène [11]. Ces résultats ont été confirmés par Ruth Ubago-Perez et al. [32].

M. T. Gonzalez et al. (1997), ont préparé des charbons activés de noyaux d'olives par activation physique avec CO₂, dans un four horizontal puis dans un four vertical chauffé à 850 °C dans les mêmes conditions. La caractérisation des échantillons par adsorption d'azote a permis de déterminer les volumes microporeux, égale à 0.20 et 0.19 cm³/g respectivement (calculés à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich). Le burn-off (taux de destruction ou brûlure du matériaux végétal par la chaleur) des deux opérations d'activation dépendent de la position du four, dans le cas où le four est horizontal, le burn-off est seulement de 8.25 %/h, alors qu'il atteint les 20 %/h quand le four est dans une position vertical [33].

A. H. El-Sheikh et al. ont comparé les surfaces BET, les volumes totaux et microporeux, et les burn-off de plusieurs charbons qu'ils ont activés physiquement soit par du CO₂ soit par de la vapeur d'eau. La granulométrie des matériaux utilisés était de 3 mm, et les durées de pyrolyse et d'activation étaient d'1heure et 2 heures respectivement. Les résultats ont montré que, dans le cas des charbons préparés par activation sous flux de H₂O et CO₂ respectivement, les volumes microporeux et totaux ainsi que les surfaces BET obtenus étaient proches (0.309 et 0.290 cm³ g⁻¹), (0.378 et 0.340 cm³ g⁻¹), (647 et 677 m² g⁻¹) ; en revanche, les burn-off étaient assez différents (28.3 et 13.6). Les charbons activés préparés ont de bonnes capacités d'adsorption vis-

à-vis du bleu de méthylène. L'analyse des charbons préparés, par microscopie électronique à balayage (MEB), a confirmé le caractère microporeux de la surface [14]. D'autres auteurs ont aussi étudié la préparation physique des charbons activés de noyaux d'olives mais dans d'autres conditions [35-36].

➤ **Préparation des charbons activés à partir des coquilles de pistache**

La coquille de pistache a aussi été explorée, par exemple par Aik chong Lua et Ting yang, qui ont obtenus des adsorbants efficaces dans des conditions optimisés. Les adsorbants ont été préparés à une température de 900 °C sous flux de CO₂ avec un débit de 150 cm³/min et une vitesse de chauffe de 10 °C/min pendant 30 min. Les charbons activés obtenus possèdent une surface BET égale à 724 m²/g, et un volume poreux de 0.374 cm³/g. La surface comporte une majorité de macro et mésopores [37].

Ces mêmes auteurs ont activé les mêmes précurseurs par voie chimique, en les imprégnant :

- En premier, dans ZnCl₂ avec une proportion de 0.75, à 400 °C pendant 1 heure ; le charbon obtenu présente une surface BET importante, égale à 1635.37 m²/g, avec une prédominance de micropores.

En deuxième lieu dans ZnCl₂ avec une proportion 1.5, à 500 °C pendant 2 heures, dans ce cas les résultats ont été bien meilleurs ; la surface BET a atteint 2527 m²/g, avec une prédominance de mésopores [38].

La comparaison des deux modes d'activation du même précurseur montre que l'activation chimique donne de meilleures surfaces BET ; celles-ci dépendent aussi des conditions opératoires utilisées pour leur préparation comme le montre une troisième recherche des mêmes auteurs [39].

➤ **Préparation des charbons activés à partir des noyaux d'abricots**

Gigdem Sentorum-Shalaby et al. (2006) ont traité trois types de noyaux d'abricot (différents par leur taux de soufre causés par la méthode de séchage), dans un intervalle de température de 650 à 850 °C, pendant 1 à 4 heures. Les résultats expérimentaux ont révélé des différences dans la structure poreuse et dans les caractéristiques adsorptives des trois charbons, liés à leur taux de soufre. La plus grande surface BET (1092 m²/g) a été obtenue pour le matériau contenant le plus faible taux de soufre (0.04%), pour une taille de particule entre 1 et 3.35 mm, une température d'activation de 800 °C pendant 4 heures [40].

K. Gerocova et S. Eser (1996) ont préparé à partir de noyaux d'abricot provenant de Californie, un charbon activé dont l'activation a été effectuée par de la vapeur d'eau à différentes températures allant de 700 °C à 950 °C. La surface BET obtenue lors de l'adsorption d'azote à 77 K est plus faible que celle avec l'adsorption de CO₂ à 273 K sur les charbons activés. La surface BET la plus élevée 1250 m²/g, a été trouvée par adsorption de CO₂ sur le charbon activé à une température d'activation de 775 °C. Ceci est probablement dû au caractère microporeux des charbons préparés [41].

Préparation des charbons activés à partir des noyaux de cerises

M. Olivares-Marin et al. (2005) ont utilisé les noyaux de cerises, un sous produit abondant en Espagne, pour produire du charbon activé. La méthode utilisée est l'activation chimique avec ZnCl₂ avec une proportion optimale de 4/1. La surface spécifique (BET) obtenue est assez importante, elle est de 1971 m²/g, et le volume poreux totale est de 1.29 cm³/g [42].

Afin de comparer le meilleur agent d'activation chimique, les mêmes auteurs ont remplacé le ZnCl₂ par du KOH, tout en gardant les mêmes conditions d'activation. Dans ce cas les résultats démontrent une faible baisse dans la valeur de la surface BET (1624 m²/g). Le volume microporeux obtenu dans ce cas est de 0.67 cm³/g [43].

Carlos J. Duran-Valle et al. (2005) ont également exploité les noyaux de cerises Espagnols pour produire du charbon activé par voie physique, sous flux d'azote et d'air. Les résultats ont montrés un taux d'activation de 39.1 % en poids à 400 °C, et un taux plus faible, égale à 21.6 % en poids à 1000 °C. L'analyse texturale des échantillons préparés, en utilisant le MEB, a montré que la structure contient des micropores et surtout des mésopores de tailles entre 200 et 300 nm. Les volumes des micropores et des mésopores sont 0.193 et 0.122 cm³/g respectivement. L'analyse chimique a indiqué de faibles teneurs en cendre (1.5% en poids) et une teneur élevée en carbone (85% en poids) ce qui favorise son utilisation pour la production de charbons activés [44].

➤ Préparation des charbons activés à partir de noyaux de dattes

La préparation des charbons de noyaux de dattes, a été traitée par peu d'auteurs, surtout en ce qui concerne leur préparation par activation physique. Voici quelques résultats de travaux relatifs à ces végétaux :

En 1981, A. M. Youssef a préparé des charbons actifs à base de noyaux de dattes en utilisant deux méthodes d'activations. La première méthode est une activation physique

à la vapeur d'eau à 900 °C et avec différents burn-off : 12%, 25% et 52%. La deuxième méthode est une activation chimique par l'imprégnation des noyaux dans le chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) à différentes concentrations (10%, 25% et 50%), à une température de 600 °C. L'activation chimique et physique des noyaux de dattes avec de bas burn-off améliore la capacité d'adsorption de ces charbons vis-à-vis de molécules de différentes tailles telles que : le nitrogène, le dioxyde de carbone, le butane, l'isobutane, le tétrachlorure de carbone, le néopentane, le benzène, le cyclohexane et le bleu de méthylène. Cependant, vu le développement d'une porosité importante, les hauts burn-off causent une perte et une diminution de la porosité des charbons préparés, rendant ainsi la surface non accessible aux adsorbants de différentes tailles [45].

N. M. Haimour, S. Emeish (2006) ont préparé un charbon actif à partir de noyaux de dattes par voie chimique par leur imprégnation dans de l'acide phosphorique (H_3PO_4). L'activation a été réalisée dans un réacteur à lit fluidisé, dans différentes conditions opératoires afin d'en déterminer les effets à savoir : la durée d'activation (15, 30, 60, 90 et 120 min), la température d'activation (200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800 °C), le taux d'imprégnation (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 mm), et la taille des particules (0.428, 0.605, 0.780, et 1.20 mm). Les résultats obtenus lors de cette étude ont été comparés avec ceux obtenus dans les mêmes conditions lors de l'activation des mêmes précurseurs avec du chlorure de zinc. La meilleure capacité d'adsorption pour les charbons activés avec H_3PO_4 , a été obtenue pour un taux d'imprégnation de 0.4, une durée d'activation de 60 min, une température de 800°C, et une taille de particule de 0.60 mm. Cependant dans les mêmes conditions, la capacité d'adsorption est meilleure lorsque les noyaux sont traités avec $ZnCl_2$ [46].

Badie S. Girgis et A. N. A. El-Hendawy (2002) ont aussi préparé des charbons activés à base de noyaux de dattes par leur activation chimique avec H_3PO_4 à des concentrations allant de 30 à 70% en volume, et à des températures de pyrolyse de 300, 500 et 700 °C. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K. Les résultats montrent que les charbons activés obtenus à 300 °C sont très peu poreux, alors que ceux obtenus à 500 et 700 °C sont de bons à d'excellents adsorbants et atteignent une porosité maximale à 700 °C. La surface BET et le volume poreux des charbons préparés varient en fonction de la température et du pourcentage en volume de l'agent d'activation. Ces paramètres augmentent avec l'augmentation de la température et de la concentration en H_3PO_4 entre 30 et 70%. A une température de 700

°C, et à une concentration en acide de 50%, les charbons activés atteignent une surface BET de 945 m²/g, et un volume poreux de 0.545 cm³/g [47].

Aussi T. H. Usmani et al. (2003) ont préparés des charbons à partir des mêmes précurseurs, par activation physique avec un mélange d'air et de vapeur d'eau surchauffés, dans un réacteur à lit fluidisé. L'effet de différents paramètres opératoires tels que la taille des particules, la température de carbonisation, la durée d'activation et la pression a été étudié. Les résultats montrent que la capacité de fluidisation et d'adsorption maximale est obtenue pour une taille de particules entre 1.00-2.00 mm, une pression de 20 psi et une durée d'activation de 60 min [48].

A. A. El-Hendawy et al. Ont préparé des charbons activés à partir de noyaux de dattes par deux méthodes : une activation physique à la vapeur d'eau et une activation chimique avec H₃PO₄ et KOH. Les échantillons préparés ont été ensuite oxydés avec HNO₃ afin de déterminer l'effet de ce paramètre sur les propriétés adsorptives et texturales des charbons activés préparés. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été appliquées. Les résultats montrent que l'oxydation a causé de grands changements dans la structure poreuse des charbons ; en effet l'on enregistre une diminution du volume poreux des échantillons oxydés à cause de l'augmentation de l'acidité à la surface des charbons [49].

M. A. Rabah et al. ont utilisé des noyaux de dattes pour la production de charbons activés, en procédant tout d'abord par carbonisation des matériaux à des températures entre 400 et 700 °C, dans une atmosphère ouverte en présence d'oxygène, puis par activation à la vapeur d'eau à 950 °C. Une surface supérieure à 1200 m²/g a été atteinte après une perte en poids de 72 %. Une structure poreuse a été créée et développée, ce qui rend l'utilisation de ces sous produits végétaux, favorable pour la préparation de charbons activés [50].

Beaucoup d'autres travaux se sont intéressés à la préparation des charbons activés à partir d'autres biomasses telles que la sciure de bois, les noyaux d'amande, la paille [51], la coquille de cacahuètes [52], les déchets de forêts [51-53-54], les déchets de raisin [55], la canne à sucre [56-57], les coquilles de noix de coco [38-39], les coquilles de pacane [60-61].

IV.9.4.2. Adsorption sur les charbons activés de noyaux de dattes

A. M. Youssef (1981) a étudié l'adsorption de molécules de différentes tailles, à savoir le butane, le cyclohexane, le CCl₄ et le nitrogène, sur des noyaux de dattes et sur des

charbons activés de noyaux de dattes. Les charbons utilisés sont soit activés physiquement à la vapeur d'eau, avec différents burn-off (12%, 25% et 52%), soit activés chimiquement avec le chlorure de zinc à différentes concentrations (10%, 25% et 50%). Les isothermes d'adsorption obtenus pour tous les échantillons sont de type 1, indiquant une structure microporeuse, à l'exception des charbons activés physiquement pour des burn-off élevés, où l'on observe des isothermes de type 2. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la taille des particules de charbon. L'activation physique et chimique à des burn-off bas favorise l'augmentation de la capacité d'adsorption et le développement de la structure poreuse des échantillons, alors qu'on enregistre une destruction de la porosité avec des burn-off élevés [45].

A. A. El-Hendawy et al. (2004) ont étudié l'adsorption des ions Cd^{2+} sur des charbons de noyaux de dattes activés et oxydés par HNO_3 . L'adsorption de ces ions sur ces charbons obéit au modèle de Langmuir. Le pouvoir adsorbant augmente avec l'élévation du pH de la solution, et par la présence de groupements acides à la surface, puisque ceux-ci améliorent remarquablement la capacité d'échange ionique avec les ions métalliques [49].

Benat Fouzi et al. (2002) ont effectué une étude comparative concernant l'adsorption du Zinc et du cuivre sur des noyaux de dattes activés par CO_2 à 700 °C, et sur des noyaux non activés. Une adsorption est enregistrée pour les noyaux non activés à partir de 0.15 m mol/g et 0.09 m mol/g pour les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} respectivement. La capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} à la surface des noyaux de dattes activés et non activés est supérieure à celle des ions Zn^{2+} . La rétention des deux ions métalliques augmente d'une part avec l'élévation du pH de 3.5 à 5.0, et d'autre part avec la diminution de la température de la solution de 50 à 25 °C. L'ensemble de ces résultats prouve que les noyaux de dattes non activés peuvent être utilisés comme adsorbants pour certains métaux tels que le Zn^{2+} et le Cu^{2+} [62].

Banat Fouzi et al. (2003) ont comparé les résultats d'adsorption des ions cadmium sur des noyaux de dattes naturels et sur du charbon activés de noyaux de dattes. La capacité d'adsorption maximale des noyaux vis-à-vis du cadmium a été obtenue en utilisant le modèle linéaire de l'isotherme de Langmuir. La cinétique d'adsorption obéit à une équation du second degré [63].

A. Gaid et al. ont effectué des essais d'adsorption de plusieurs polluants organiques sur des charbons de noyaux de dattes (tel que : phOH, l'aniline, le bleu de méthylène et des substances humiques). Les résultats d'adsorption ont permis l'application de l'isotherme de Langmuir, le calcul des coefficients de transfert de masse et les coefficients de diffusion à 20 °C. La cinétique d'adsorption a indiqué que le processus d'adsorption est contrôlé par l'étape de diffusion [64-65].

Banat Fouzi et al. ont suivi le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur des noyaux de dattes non activés, et sur des noyaux de dattes activés thermiquement dans différentes conditions opératoires tel que le pH de la solution, la température, la taille des particules et la salinité. Les résultats indiquent que ces matériaux végétaux sont de très bons adsorbants pour le bleu de méthylène. Par exemple, pour une concentration initiale de la solution en bleu de méthylène égale à 5 mg/ml, la capacité d'adsorption est de 80.29 mg/g pour les noyaux non activés, de 12.94 à 17.27 mg/g pour les noyaux activés à 500 et 900 °C. La cinétique d'adsorption est décrite par un modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. L'isotherme de Langmuir est appliqué afin d'avoir plus de données relatives à l'adsorption [66].

Mohamed Abdulkarim et Fahmi Abu Al-Rub ont étudié l'élimination des ions plomb contenus dans une solution aqueuse, sur des charbons actifs préparés chimiquement avec de l'acide phosphorique ou avec de l'air, puis modifiée chimiquement en utilisant du 8-hydroxy quinoline. La surface spécifique et les volumes microporeux obtenus dans le cas des charbons activés avec de l'air et de l'acide sont bien meilleurs que ceux obtenus pour les charbons modifiés chimiquement ; elles sont égales à 846.8 et 502.2 m²/g, et 0.398 et 0.126 cm³/g respectivement. L'adsorption du bleu de méthylène et du plomb sur les matériaux non modifiés chimiquement, donne des capacités d'adsorption de 220 mg/g et 23 mg/g respectivement. La rétention des ions métalliques augmente d'une part avec l'élévation du pH de la solution ; la capacité d'adsorption maximale est atteinte à pH=5.2 et d'autre part avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution en ion plomb. L'étude a montré que l'adsorption du plomb sur ces deux adsorbants peut être décrite par les isothermes de Langmuir et Freundlich. Les études cinétiques ont montré que la cinétique d'adsorption est du pseudo-2^{ème} ordre. La présence d'autres ions en solution tels que l'EDTA, l'acide acétique, ou l'acide citrique abaisse la capacité d'adsorption des charbons préparés vis-à-vis du plomb [67].

A. M. Abdulkarim et al. ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène et de quelques composés phénoliques: phénol, 2-ITROPHENOL ; 2,4,6- TRINITROPHENOL, sur un

charbon activé de noyaux de dattes. Les charbons préparés avec différents burn-off ont montré des capacités élevées. En effet pour un burn-off de 92 %, la capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène est maximale ; elle atteint 590 mg/g. Les capacités d'adsorption obtenues avec les composés phénoliques sont meilleures que celles obtenues avec des charbons usuels [68].

B. H. Hameed et al. (2008) ont fait adsorber un pesticide le 2,4-dichlorophenoxyacetic acide (2,4-D) sur du charbon de noyaux de dattes possédant une surface BET de 763.40 m²/g, un volume de pores totale de 0.424 cm³/g, un volume microporeux de 0.215 cm³/g, et un diamètre moyen des pores de 26.184 Å. La capacité d'adsorption maximal atteinte dans ce cas est de 238.10 mg/g. Elle varie en fonction de la concentration initiale de la solution en pesticide ; la capacité est meilleure avec les faibles concentrations. En effet, par exemple, pour des concentrations de 50, 100, 200 et 300 mg/l, les capacités d'adsorption sont 47.32, 93.66, 157.70, 208.44 respectivement [69].

L'utilisation des sous produits végétaux pour la préparation des charbons activés a un triple objectif. Le premier objectif visé est le développement économique et financier, vu la diminution du prix de mise en œuvre des nouveaux matériaux par la réutilisation des déchets végétaux comme matières premières pour la fabrication des charbons activés. Le second objectif est la réduction de la pollution vue les capacités de dépollution accrue des nouveaux adsorbants vis-à-vis de plusieurs polluants. Le troisième objectif est la création d'un adsorbant biodégradable.

La synthèse tirée des travaux présentés dans ce chapitre est que la préparation de charbons activés à partir de matériaux lignocellulosiques, riches en carbone, est possible ; et que qu'elle que soit la méthode d'activation utilisée, les surfaces BET et les capacités d'adsorption obtenues sont assez importantes et peuvent être améliorées en optimisant les conditions de travail. Ces caractéristiques son proches pour la majorité des végétaux car ils ont tous une structure de base similaire. Les capacités d'adsorption obtenue pour des charbons activés préparés à partir des noyaux de dattes prouvent qu'ils sont de bons adsorbants pour différentes molécules ou polluants organique et inorganiques. Les charbons préparés ont des propriétés structurales et des capacités d'adsorption semblables ou parfois meilleures que celles des charbons activés vendus dans le commerce.

IV.9.5. La bentonite

Les bentonites jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse.

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constitués principalement de montmorillonite. Elles sont particulièrement remarquables de par de leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille et leur structure en feuillet offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturel ou anthropique.

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :

$\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{Rx}) (\text{O}10, \text{H}_2\text{O}) (\text{Cex}, n\text{H}_2\text{O})$ ou $\text{Si}_4 (\text{Al} (2-x) \text{Rx}) (\text{H}_2\text{O}) n$ avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses, firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent à Oran (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes, et de celle de Mostaganem (M'sila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988) [70].

IV.9.6. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino - silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$, où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différentes par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [70].

IV.9.7. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans

un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

IV.10. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de répertorier des données générales sur l'adsorption, qui est un phénomène de surface et la capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique surface/poids du corps adsorbant. De nombreux corps possèdent de bonnes propriétés naturelles qui peuvent être améliorées par un traitement approprié (activation). On utilise couramment le procédé d'adsorption pour éliminer les substances humiques (responsables de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables. Et de comprendre le mécanisme du processus, de connaître les types d'isothermes d'adsorption et les différents adsorbants existants. Après une analyse qualitative de la forme des isothermes expérimentales, les grandeurs caractéristiques d'adsorption sont extraites à l'aide de modèles mathématiques. Certains modèles tels que le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller), et le modèle DR permettent de déterminer plusieurs grandeurs caractéristiques géométriques (surface spécifique, volume poreux, etc).

Références bibliographiques

- [1] S. T. Gregg et K. W. Sing, Adsorption surface area and porosity, 2^e édition, Academic Press, London, (1982).
- [2] ADEM, Des informations pour agir <http://entreprises.ademe.fr/polluants/imprime.asp?ID=46>, (28.10.2004).
- [3] N. Glinka, Chimie générale, traduit du russe, tome 1, édition MIR Moscou, (1981).
- [4] Mohammed Abdelbassat Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, (2002), p. 7-9
- [5] C. E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^e Edition, Alger, (1981).
- [6] F. Edline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Edition CEBEDOC, 2^e Edition, Liège, (1992), p. 252.
- [7] Françoise Rouquerol, Laurent Luciani, Philip Llewellyn et al., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et caractérisation, p. 1050-1056.
- [8] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603.
- [9] Stéphane Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des industries chimiques, (1999), p. 7.
- [10] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Appl Chem 57 (603) (1985).
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [12] Jia Guo, Aik Chong Lua, Textural and chemical caractérisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, Microporous and Mesoporous Materials 32 (1999) 111-117.
- [13] Edith Fardet Lemaire, Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C₆ sur la zéolithe ZSM-5. Influence de la transition de phase monoclinique-orthorhombique du matériau poreux sur le processus d'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2004), p. 29-30.

- [14] Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous materials* 52 (2002) 105-117.
- [15] Valérie Francois, Caractérisation physico-chimique de solides poreux de type zéolithes MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyliques, thèse doctorale, université de Bourgogne, (2001), p. 28.
- [16] George skodrasa panagiotis Grammelis, Panagiotis Basinas, Emmanuel, Kakaras, and Gorge Sakellaropoulos, Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feed stock, *Ind. Eng. chem. Res.* 45 (2006) 3791-3799.
- [17] Martinez, M. M. Tones, C. A. Guzman, D. M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial crops and products* 23 (2006) 23-28.
- [18] A. Marcia Garcia, M. A. Diaz-Diez, V. Gomez- Serrano et M. C Fernandez Gonzalez, Preparation and characterization of activated carbons made up different woods by chemical activation with H_3PO_4 , *Smart Materials and Structures* 12 (2003) 24-28.
- [19] Jia Guo, Aik Chong Lua, Textural and chemical caractérisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H_2SO_4 and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999) 111-117.
- [20] Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, Porosité developpement in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous materials* 52 (2002) 105-117.
- [21] A. Marcia Garcia, M. A. Diaz-Diez, V. Gomez- Serrano et M. C. Fernandez Gonzalez, Preparation and characterization of activated carbons made up different woods by chemical activation with H_3PO_4 , *Smart Materials and Structures* 12 (2003) 24-28.
- [22] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan, *Powder Technology* 157 (2005) 48-56.
- [23] A. L. Ahmed, M. M. Loh, J. A. Aziz, Preparation and caractérisation of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, *Dyes and pigments* (2006) 1-10.

- [24] Aik Chong Lua et Jia Guo, Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO₂ activation for gaseous pollutant removal, *Carbon* 38 (2000)1089-1097.
- [25] Jia Guo, Aik Chong Lua, Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999) 111-117.
- [26] P. J. M. Carrott, M. M. L. R. beiro Carrott, P. A. M. Mourao, Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under diferent conditions of chemically impregnated cork, *Journal of Analytical and Applied pyrolysis* 75 (2006) 120-127.
- [27] Néstor Tancredi, Tomas Cordero, José Rodriguez-Mirasol, Juan J. Rodriguez, Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood, *Fuel* 75 (15) (1996) 1701-1706.
- [28] Billur Sakintuna, Yuda Yurum, Evolution of Carbon Microstructures during the Pyrolysis of Turkish Elbistan Lignite in the Temperature Range 700-1000 °C, *Energy & Fuels* (18) 2004 883-888.
- [29] Junichi Hayashi, Katsuhiko Muroyama, Vincent G. Gomes, A. Paul Watkinson, Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation, *Letters to the editor Carbon* 40 (2002) 617 –636.
- [30] C. E. Lopez Pasquali, H. Herrera, Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues, *Thermochimica. Acta.* 293 (1997) 39-46.
- [31] M. L. Martinez, M. M. Torres, C. A. Guzman, D. M. Maestri, Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial crops and products* 23 (2006) 23-28.
- [32] Ruth Ubago-Pérez, Francisco Carrasco-Marin, David Fairén-Jiménez, Carlos Moreno-Castilla, Granular and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones, *Microporous and Mesoporous Materials* (2006) 64–70.
- [33] M. T. Gonzalez, F. Roriguez-Reinoso, A. N. Garcia and A. Marcilla, CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions, *Carbon* 35 (1997) 159- 165.
- [34] Amjad H. El-Sheikh, Alan P. Newmana, Hafid K. Al-Daffae, Suki Phull, Neil Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 151–164.
- [35] R. V. R. A. Rios, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam, *Carbon* 44 (2006) 1448–1454.

- [36] Badie S. Girgis, Laila B. Khalil, Tarek A. M. Tawfik, Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials* 9 (2002) 105–113.
- [37] Aik Chong Lua, Ting Yang, Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio nut shells, *Journal of colloid and interface science* 276 (2004) 364-372.
- [38] Aik Chong Lua, Ting Yang, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 505–513.
- [39] Aik Chong Lua, Ting Yang, Jia Guo, Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 279–287.
- [40] Çigdem Sentorun- Shalaby, Mine G. Uçak-Astarhoglu, Ievent Artok, Çigdem Sarici, Preparation and characterisation of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from abricot stones, *Microporous and Macroporous Materials* 88 (2006) 126-134.
- [41] K. Gergova and S. Eser, Effects of activation method on the pore structure of activated carbons from apricot stones, *Carbon* 34 (1996) 879-888.
- [42] M. Olivares-Marin, C. Fernandez- Gonzalez, A. Marcia-Garcia, V. Gomez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with $ZnCl_2$, *Applied Surface Science* (2005) 1-5.
- [43] M. Olivares-Marin, C. Fernandez- Gonzalez, A. Marcia-Garcia, V. Gomez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Applied Surface Science* 259 (2006) 5967–5971.
- [44] Carlos J. Duran-Valle, Manuel Gomez-Corzo, José Pastor- Villegas, Vicente Gomez- Serrano, Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 73 (2005) 59-67.
- [45] A. M. Youssef, Molecular sieve carbons from agricultural Wastes, *Surface technology*, 13 (1981) 83-89.
- [46] N. M. Haimour, S. Emeish, Utilisation of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management* 26 (2006) 651-660.
- [47] Badie S. Girgis, Abdel-Nasser A. El-Hendawy, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous materials* 52 (2002) 105-117.

- [48] T. H. Usmani; M. Tahir, I. Siddiqui, F. A. Perveen, Preparation and characterisation of activated carbon from date pits by physical activation in a fluidized bed reactor, *Journal of the chemical Society of Pakistan* 25 (3) (2003) 183-187.
- [49] A. A. El- Hendawy, A. A. Attia, W. E. Rashwan, Monitoring changes in textural and adsorptive properties of porous carbons modified by oxidizing agent, *Mansoura Science Bulletin* 31 (1) (2004) 227-243.
- [50] M. A. Rabah, S. M. Eldighidy, S. Gahin, Dual production of activated carbon and hydrogen by steam gasification of palm stones, *Journal of the institute of Energy* 56 (426) (1983) 20-26.
- [51] George skodrasa, panagiotis Grammelis, Panagiotis Basinas, Emmanuel, Kakaras, and Gorge Sakellaropoulos, Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock, *Ind. Eng. chem. Res.* 45 (2006) 3791-3799.
- [52] Badie S. Girgis, Samya S. Yunis, Ashraf M. Soliman, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters* 57 (2002) 164–172.
- [53] Tengyan Zhang, Walter P. Walawender, L.T. Fan, Maohong Fan, Daren Daugaard, R.C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chemical Engineering Journal* 105 (2004) 53–59.
- [54] Tengyan Zhang, Walter P. Walawender, L.T. Fan, Maohong Fan, Daren Daugaard, R.C. Brown, Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation, *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 185.
- [55] N. V. Farinella, G. D. Matos, M. A. Z. Arruda, Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1940–1946.
- [56] W. T. Tsai, M. K. Lee, Y. M. Chang, Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 230–237.
- [57] M. Ahmedna, W. E. Marshall, R. M. Rao, Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology* 71 (2000) 103-112.
- [58] Wei Li, Kunbin Yang, Jinhui Peng, Libo Zhang, Shenghui Guo, Hongying Xia, Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *industrial crops and products* 2 (8) (2008) 190–198.

- [59] Zhonghua Hu, M. P. Srinivasan, Mesoporous high-surface-area activated carbon, *Mesoporous and Microporous Materials* 43 (2001) 267-275.
- [60] Chilton N., Wayne E. Marshall, Ramu M. Rao, Rishipal R. Bansode, Jacques N. Losso, Activated carbon from pecan shell: process description and economic analysis, *Industrial Crops and Products* 17 (2003) 209-217.
- [61] M. Ahmedna, W. E. Marshall, R. M. Rao, Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology* 71 (2000) 103-112.
- [62] Banat Fawzi, AL-Asheh Sameer, Al-Rousan, A comparative study of copper and zinc ion adsorption on to activated and non-activated date pits, *Adsorption Science and Technology* 20 (4) (2002) 319-335.
- [63] Banat Fawzi, Al-Asheh Sameer, AL-Makhadmeh leema, Kinetics and equilibrium study of cadmium ion sorption onto date pits- an agricultural waste, *Adsorption Science and Technology* 21 (3) (2003) 245-260.
- [64] A. Gaid, F. Kaoua, N. Mederres, M. Khodjsa, Surface mass transfer processes using activated date pits as adsorbent, *Water S. A.* 20 (4) (1994) 273-278.
- [65] Gaid Abdelkader, Farida kaoua, Nadia Mederres, Mohamed khodjsa, Surface mass transfer processes using activated date pits as adsorbent, *Indian journal of chemical Technology* 2 (5) (1995) 211-294.
- [66] Banat Fawzi, Sameer Al-Asheh, Leema AL-Makhdmeh, Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Process Biochemistry* 39 (2) (2003) 193-202.
- [67] Abdulkarim Mohamed, Fahmi Abu Al-Rub, Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits, *Adsorption Science and Technology* 22 (2) (2004) 119-134.
- [68] M. A. Abdulkarim, Naif A. Darwish, yehia M. Magdy, Ali Dwadar, Adsorption of phenolic compounds and methylen blue onto activated carbon prepared from date fruit pits, *Eng. Life Sci.* 2 (6) (2002) 161-165.
- [69] B. H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials* (2008) 1- 6.
- [70] Andreas Feller, Reaction Mechanism and Deactivation Pathways in Zeolite catalyzed Isobutane/2-Butene Alkylation, thèse doctorale, université de München, (2003), p. 31.

V.1. Introduction

La situation de traitement d'eau potable de Hammadi-Krouma est située à 3 Km du chef lieu Skikda à proximité de l'ancienne station datant du temps de colonisation et qui est hors service actuellement. La nouvelle station est réalisée par OCP SA (organisation des contrôles des pollutions) Belgique. La mise en service, datant de 1979, a eu pour objectif de traiter les eaux provenant du barrage de Zerdez, situé à une cinquantaine de Km du chef lieu Skikda.

A partir de 1984, la station ne traite que les eaux provenant du barrage de Kenitra situé dans la commune d'Oum-Tob à une cinquantaine de Km de Skikda.

La mise en eau a débuté en octobre 1984 et le barrage a atteint sa capacité maximum en décembre de la même année à cause des chutes de pluies exceptionnelles et qui ont même causé le débordement de l'oued Saf-Saf.

En 2002, le barrage de Kenitra est à l'arrêt à cause de la sécheresse et de sa forte pollution causée par la décomposition des poissons élevés dans ses eaux. A partir de cette date la station de traitement de Hammadi-Krouma traite les eaux arrivant que du barrage de Zerdez.

Durant l'année 2005/2006, la station procède au traitement des eaux résultant du mélange des eaux de Kenitra et les eaux provenant de barrage Zeit-Elamba, situé à 40 km de la ville de Skikda.

V.2. Schéma global de la situation

Le débit d'eaux entrant dans la station provient dans sa totalité du bris de charge où arrivent les

eaux des barrages (Zeit-El-Amba et Kenitra).

Le débit est mesuré au moyen d'un venturi et pour un débit de 5000 m³/h.

Le débit d'entrée d'eau à traiter est régulé de manière telle que le niveau d'eau dans le réservoir de stockage d'eau traitée soit maintenu constant autour d'une valeur de consigne. Le schéma suivant décrit les principaux ouvrages de la station. Eléments essentiels de la chaîne de traitement H. Krouma (Skikda).

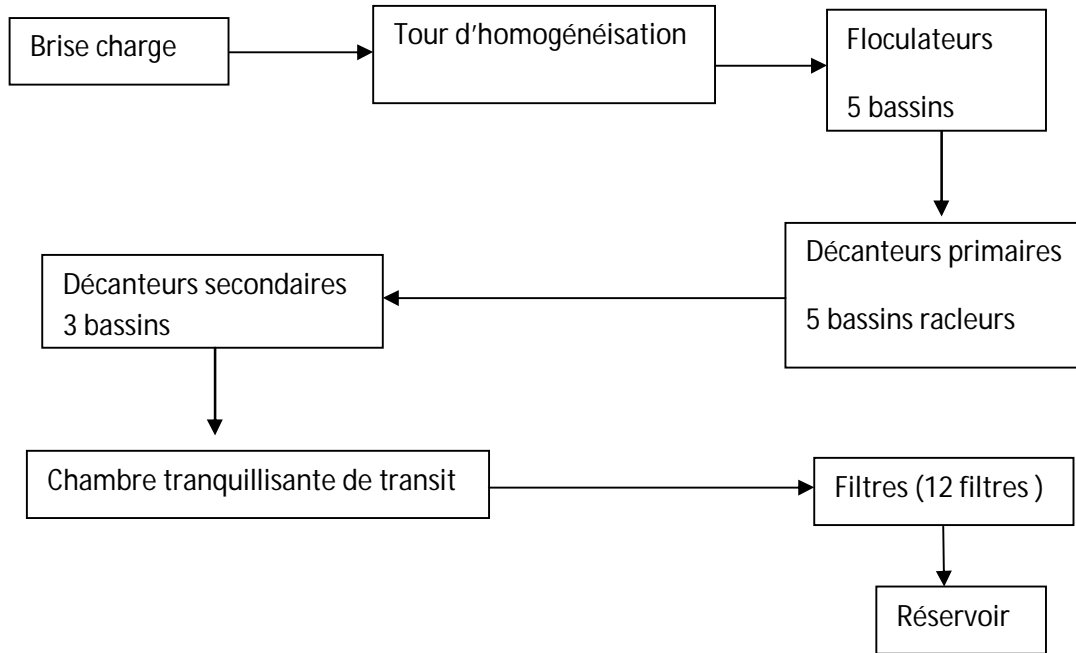


Figure V.1 : Description et fonctionnement des ouvrages de la station

V.2.1. Tour d'homogénéisation

Après son passage dans la vanne de régulation, l'eau arrive par le bas, dans une tour d'homogénéisation de section intérieure circulaire où elle reçoit sa dose de réactifs (sulfate d'alumine, chaux, alginat et chlore pour la chloration).

Un agitateur rapide posé sur des traverses métalliques, et tournant à 1420 tr/min assure l'homogénéisation du mélange. La rotation des pales crée une aspiration provoquant la forte agitation nécessaire à la rapide dispersion des réactifs dans l'eau à traiter. L'eau y reste 18 secondes (au débit de 1 m³ /s et en sort par une ouverture donnant accès la goulotte d'alimentation des bassins d'homogénéisation. Si l'eau est chargée de grosses particules qui risquent de décanter dans les bassins d'homogénéisation. Il est possible de by- passer ces derniers.

La tour peut être vidangée, après fermeture de la vanne de régulation du débit.

V.2.1.1. La pré chloration

La quantité de chlore à injection dans la tour d'homogénéisation est fonction de la quantité d'eau d'entrée et de son débit. L'installation comporte 2 colorateurs d'aspect identique un pour les petits débits de chlore est asservie à la teneur en chlore résiduel et au débit d'eau à stériliser.

V.2.1.2 Injection du sulfate d'alumine, de la chaux et du charbon actif

* Les pompes d'injection par réactif :

→ une pompe envoyant la solution à la tour d'homogénéisation

V.2.2. Bassins d'homogénéisation

Tableau V.1 : Dimensionnement des ouvrages

Nature	Nombre	Largeur (m)	Longueur (m)	Profondeur (m)
Bassins d'homogénéisation (floculateur)	5	6	18	2
Décanteurs primaires	5	6	43.75	4.5
Décanteurs secondaires	3	21.35	21.35	5.3
Filtres	12	5.55	9	0.8

Le tableau IV.16 indique les doses de réactifs utilisées en station antérieurement à l'année 2003 et après l'année 2003.

Tableau V.2 : Doses de réactifs utilisés

Nature	Doses mg /l		Observations
	Avant 2003	En 2003	
Sulfate d'alumine	30 à 60	8 à 10	Selon la qualité de l'eau
Chaux	1 à 2		Selon la qualité de l'eau
Alginate	1 à 2		Ne se fait plus
Charbon actif	25 kg/ jour		Ne se fait plus
Hypochlorite de Ca	23	32	Selon la qualité microbiologique de l'eau
Hypochlorite de Na	-	7	

Le mélange eau brute plus les réactifs doit ensuite être agité plus lentement de manière à favoriser la formation de floccs importants donc plus aisément décantables. Cette opération est réalisée dans 5 bassins d'homogénéisation en parallèle. Le temps de rétention est de 18 mn pour un débit de $1 \text{ m}^3/\text{s}$ et pour autant que tous les bassins soient utilisés.

L'eau sort des bassins par débordement sur une lame et passe alors dans la goulotte d'alimentation des décanteurs primaires.

La floculation est obtenue, dans chaque bassin par la rotation de trois agitateurs à pales disposés en série sur le parcours de l'eau. Chaque agitateur à 2 bras. L'opérateur règle localement les vitesses de rotation des agitateurs de façon à former les floccs les plus lourds (vitesses comprises entre 1,8 et 3,6 tr/mn). L'agitateur central tourne en sens contraire des deux autres. Afin de diminuer le degré d'agitation au fur et à mesure de l'écoulement dans chaque bassin d'homogénéisation, l'agitateur central, pourvu de 2 bras de 13 pales, comme l'agitateur d'entrée, tournera moins vite; quant à l'agitateur de sortie, il possède 2 bras à 7 pale, ceci permet d'obtenir par exemple des valeurs des gradients des vitesses valant respectivement 50, 40, 30 m/s par mètre.

Chaque bassin (à radier horizontal) comporte un trou de vidange.

V.2.3. Décanteurs primaires

La décantation primaire se fait dans 5 bassins rectangulaires mis en parallèle. La circulation de l'eau se fait horizontalement en cellules d'où l'eau s'échappe par un mouvement ascendant, ce qui augmente l'efficacité du décanteur. Le débit total de $1 \text{ m}^3/\text{s}$, les 5 Bassins étant en parallèle, l'eau reste 18 minutes dans ces bassins. Le raclage des boues qui se déposent est assuré par des poutres en bois fixées à des chaînes, elles même entraînées par un système de roues dentées et un moto – réducteur de 0.34 cv. Ce dispositif racle en permanence les boues vers deux fosses d'épaississement situés à l'entrée de chaque bassin.

Ces deux fosses sont périodiquement vidées de la boue.

Le nombre de décanteurs à mettre en service est choisi par l'opérateur en fonction du débit à traiter.

Lorsque la matière en suspension est faible (inférieur à 3 mg/l par exemple) une décantation primaire ne s'impose pas et on procède au by-pass de l'étage de décantation primaire par une goulotte qui longe le premier bassin. Le circuit d'eau se fera comme suit :

* Entrée à la tour d'homogénéisation mais comme réactif seul le chlore sera injecté et l'agitateur rapide tournera.

* Passage dans les homogénéisateurs en fonctionnement normal. Ces bassins n'auront alors d'autre but que d'assurer le temps de contact nécessaire à la préchloration. Les vannes d'entrée des décanteurs primaires (dont le système de raclage sera arrêté) et les vannes de purge sont maintenues fermées.

* Passage dans la vanne à glissière de 800mm de coté qui se trouve au début de la goulotte by-pass. Cette vanne est entraînée par un moteur électrique commandé depuis la salle de contrôle.

* Passage dans la goulotte by-pass située entre les décanteurs primaires et secondaires.

L'eau accède alors au répartiteur de débit entre nouvelle et ancienne station, étage de décantation secondaire et filtration.

V.2.4. Décanteurs secondaires

L'étage de décantation secondaire est constitué de trois décanteurs en parallèle. Chaque bassin combine les phases de mélange, floculation et sédimentation. En outre une recirculation partielle des boues permet la mise en contact de l'eau à flocculer avec les floccs existants, ce qui entraîne une accélération de la vitesse de grossissement des particules décantables (débit nominal de 1 m²/s et avec 3 décanteurs secondaires en parallèle, l'eau reste 1h40mn).

V.2.5. Filtration gravitaire sur sable

V.2.5.1. Système de répartition à l'entrée des filtres

Deux batteries de 6 filtres sont alimentées respectivement par deux goulottes : l'une est située entre les filtres et les décanteurs secondaires, l'autre le long du mur extérieur des filtres.

L'eau venant des trois décanteurs secondaires est rassemblée dans une chambre d'où elle sort par le bas afin de diminuer les remous. Elle remonte dans une cheminée dont deux cotés opposés sont constitués par deux plaques déversantes placées au même niveau. Le débit ainsi partagé en deux moitiés s'écoule dans les goulottes d'alimentation précitées.

V.2.5.2. Description et fonctionnement d'un filtre

Chacun des douze filtres gravitaires est constitué d'un bassin de forme rectangulaire, ouvert à sa partie supérieure. L'eau traverse le lit filtrant constitué de quartz lavé et calibré (0.7 à 1.4mm) sur une hauteur de couche de 0.8 m, environ, et ce à une vitesse nominale de 5 m/h .

L'eau filtrée est drainée par un réseau qui se compose de blocs spéciaux formant collecteur longitudinal et recevant latéralement de part et d'autre une série de tuyaux perforés sur leur génératrice supérieure et inférieure. Cet ensemble noyé dans la masse filtrante est spécialement conçu pour créer dans celle-ci des filets d'eau verticaux, réguliers et uniformes en évitant les passages et canaux préférentiels nuisibles à une bonne filtration.

Ce réseau assure aussi mais en sens inverse, le détassement à l'air ($45 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^2$) pour débarrasser le lit filtrant des impuretés qu'il a retenues.

L'eau filtrée est finalement recueillie par un collecteur tubulaire placé sous le collecteur longitudinal et noyé dans le radier du bassin.

V.2.5.3. Collecte de l'eau filtrée et mesure de débit

Chacun des douze collecteurs de sortie des filtres (noyés dans le radier) aboutit dans une tubulaire de scellement de grand diamètre (500mm) qui les prolonge au travers du mur vertical de la galerie centrale des filtres. La hauteur de la lame déversante permet une mesure du débit : une tuyauterie de piquage est placée dans cette chambre est installée un flotteur qui indique le niveau d'eau de la lame déversante.

V.2.6. Description et fonctionnement du système de lavage

Les fines particules retenues par le lit filtrant le colmatent progressivement et la perte de charge augmente : chaque filtre possède son propre indicateur de colmatage placé au pupitre central. Dès que la perte de la charge devient égale à la valeur que l'on a manuellement à l'indicateur une lampe s'éclaire. On ne peut laver qu'un filtre à la fois.

V.2.7. Stokage d'eau filtrée – Réservoir de 200m^3 (valeur théorique)

Ce réservoir est situé précisément sous les douze filtres.

Dimensions du réservoir

Longueur ----- 34.30 m

Largeur ----- 26.2. m

Niveau du radier ----- 14.00 m
Niveau du trop-plein ----- 16.40 m

Un coin du réservoir, comprend la goulotte d'arrivée d'eau est muré de manière à isoler dans le réservoir une chambre de rétention de 400m³. Le temps de séjour du débit dans la chambre est compris entre 9 mm (200l/s ou 720 m³/h) . Cette plage de durée de séjour correspond en effet, à celle requise pour assurer un bon contrôle de la stérilisation au chlore. Ce réservoir à radier horizontal peut être vidangé par une vanne glissière situé au milieu du mur, opposé à l'entrée.

V.2.8. Prise d'échantillons

Il existe quatre prises d'échantillons d'eau au niveau de la station :

- 1° - L'eau brute est refoulée depuis le tuyau jusqu'au laboratoire.
- 2° - L'eau venant des décanteurs primaires est refoulée depuis la chambre de répartition décanteurs secondaires.
- 3° - L'eau sortant des décanteurs secondaires est prélevée depuis le système de répartition entre les 2 batteries de filtre.
- 4° - L'eau du débit total sortant des filtres est prélevée dans le caniveau de collecte des eaux filtrées.

V.2.9. Evacuation des purges, vidange, trop-pleins

Les eaux boueuses provenant des purges des décanteurs primaires, décanteurs secondaires et les eaux de lavage des filtres sont collectées par des caniveaux qui les acheminent vers le caniveau principal qui aboutit dans un tuyau débouchant à l'oued en aval de la station.

V.3. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons essayé de décrire la station de traitement de hamadi-Krouma telle qu'elle a été conçue au départ, c'est-à-dire le traitement des eaux de surface selon les procédés modernes obéissant aux normes de qualité appliquées universellement et utilisant la programmation des automatismes de commande des différentes opérations essentielles. L'état actuel de cette station exige une rénovation de la plus part des installations (floculateurs, pompe doseuses, filtres....) . La dégradation se trouve aggravée par l'absence d'une maintenance adéquate et un personnel qualifié.

Actuellement les paramètres de qualité recherchés au niveau du laboratoire se limitent à la turbidité (turbidimètre non étalonné), le pH, la conductivité, TDS, salinité et les coliformes totaux. Nous signalons aussi que certains paramètres importants de qualité ne sont pas recherchés par manque de réactifs et cela depuis un certain temps (TH, TAC, M.O).

Vu les fluctuations de la qualité des eaux brutes, les essais de jar-test sont rares ou absents pour déterminer les doses de réactifs selon la qualité périodique des eaux brutes.

VI.1. Introduction

La présence de substances organiques et minérales dans les eaux de surfaces est à l'origine de nombreux problèmes au cours de traitement de potabilisation. Leur composition permettra de faire une diagnostique efficace qui servira de base pour le choix des étapes à préconiser pour le traitement et faire le suivi des paramètres de qualité pour éviter tout risque de détérioration de cette qualité

Dans ce contexte, nous allons essayer de déterminer les principales caractéristiques physico- chimique de l'eau à traiter.

L'eau brute dont on dispose provient de trois sources : barrage de Gunitera, barrage de Zerdaza et barrage de Bekouche lakhdar. Les échantillons sont prélevés manuellement aux sources d'eau de la station Hammadi Krouma (Algérie des eaux).

VI.2. Caractérisation de l'eau brute

VI.2.1. Détermination du pH

La détermination du pH et de la température se fait a la l'aide d'un pH mètre. On immerge l'électrode de l'appareil dans un litre d'échantillon jusqu'à stabilisation des valeurs du pH et de la température affichées.

VI.2.2. Détermination de la conductivité et la salinité

On utilise le conductimètre. Après rinçage de l'électrode à l'eau distillée, on la plonge dans un litre de l'échantillon et on attend que la valeur affichée se stabilise afin que l'on arrive à lire.

VI.2.3. Détermination du sel Total Dissout TDS

On pèse un creuset vide p_0 , on met 70 ml d'échantillon ($p_{ech.}$) filtré, on met le creuset dans un bain de sable jusqu'à évaporation totale, puis dans une étuve à 105°C pendant une demie heure et enfin dans un dessiccateur pour le refroidissement et on pèse à nouveau le creuset p_1

$$TDS = (p_0 - p_1).10^6 / p_{ech} \text{ mg /l}$$

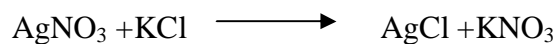
VI.2.4. Détermination des chlorures (Cl⁻)

Dans un bécher de 250ml, on verse 100ml de l'échantillon, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pur HNO₃, une pincé de carbonate de chaux (CaCO₃) puis 3 gouttes de K₂CrO₄ (10%) la couleur obtenue est une couleur jaune.

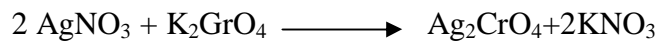
Le titrage est effectué au moyen d'une burette graduée contenant AgNO₃ à 0.1N jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre «précipité rouge brique ».

Le calcul des (Cl⁻) est effectué a l'aide de la formule suivante :

$$[Cl^-] = V_{AgNO_3} \times 0,1 \times 35,5 \times 1000 / V_{ech} \text{ (mg/l) } \dots\dots(VI.1)$$



Précipité blanc



Précipité rouge brique

VI.2.5. Détermination du TA et TAC

VI.2.5.1. Titre alcalimétrique simple (TA)

Dans un bécher de 250ml, on verse 100ml de l'échantillon (V_{ech}), on ajoute 2 a3 gouttes de phénol phtaléine. Si nous n'obtenons aucune coloration, on déduit que le TA est nul, et on n'a pas besoin d'effectuer un titrage.

En revanche si la couleur devient rouge, on titre le mélange avec H₂SO₄ ou HCl a 0.02N

Jusqu'à la décoloration de la solution.

Le calcul du TA est effectué a l'aide de la formule suivante :

$$TA = V_{H_2SO_4} \times 0.02 \times 1000 / V_{ech} \text{ (meqg/l) } \dots\dots(VI.2)$$

$$TA = [CO_3^{-2}] / 2 + [OH^-] \text{ (meqg/l) } \dots\dots(VI.3)$$

Expression des résultats

Pour les échantillons étudiés, on remarque qu'aucune coloration ne se développe, donc la valeur du TA est égale à 0, ce qui nous renseigne que les eaux sont naturelles, et donc le pH est inférieur à 8.3



Donc : $TA = 0$

VI.2.5.2. Titre alcalimétrique complet (TAC)

Dans un bécher de 250ml, on verse 100ml de l'échantillon, on ajoute quelques gouttes de méthylorange, on obtient une coloration jaune. On titre alors avec H_2SO_4 0.02N (contenu dans une burette graduée), jusqu'à virage en jaune orange. Le calcul du TAC est effectué à l'aide de la formule suivante :

$$TAC = V_{H_2SO_4} \times 0.02 \times 1000 / V_{ech} \text{ (meqg/l) } \dots \text{ (VI.4)}$$

$$TAC = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] \text{ (meqg/l) } \dots \text{ (VI.5)}$$

VI.2.6. Détermination du titre hydrotimétrique (TH)

Dans un bêcher de 200ml, on verse 50ml de l'échantillon, on ajoute 5ml de solution Tampon PH=10 puis on ajoute une pincé d'eriochrome noir T « net ».

Le titrage s'effectué au moyen d'une burette graduée contenant l'EDTA (0.02N), jusqu'au virage de la couleur au bleu.

La concentration des cations ($Mg^{2+} + Ca^{2+}$) est donnée par la relation suivante :

$$C = 1000 (C_{EDTA} \cdot V_{EDTA}) / V_{ech} \text{ (meqg/l) } \dots \text{ (VI.6)}$$

Expression des résultats:

$$TH \text{ (}^\circ\text{f)} = [1000 (C_{EDTA} \cdot V_{EDTA}) / V_{ech}] / 0.2 \dots \text{ (VI.7)}$$

VI.2.7. Détermination des matières en suspension (MES)

On filtre 100 ml d'eau distillée, le filtre est ensuite étuvé à 105 °C pendant 2 heures, et on le laisse refroidir pendant 30 mn dans un dessiccateur, puis on pèse le filtre (p1) On effectue la même opération sur 100 ml d'échantillon d'eau brute (p2).

$$MES \text{ (mg/l)} = (p2 - p1) \times 10 \times 1000 \dots \text{ (VI.8)}$$

VI.2.8. Détermination des résidus secs

On met 100 ml d'échantillon dans un creuset taré au bain marie jusqu'à évaporation complète pendant 2 heures, ensuite on le met à l'étuve à 105 °C pendant 2 heures, après le séchage, on met le creuset taré dans le dessiccateur pendant 30 minutes et on fait la pesée.

Le résidu sec en (mg /l) = (poids après séchage - poids de la tare) x10 x1000

Les résultats de toutes les analyses effectuées sont regroupés dans le tableau VI. 1.

VI.2.9. Détermination du Calcium Ca^{2+}

On verse dans un bêcher 100 ml d'échantillon, puis, on ajoute 2 ml de l'acide chlorhydrique (1+1), 2 ml d'hydroxylamine à 10, quelques gouttes de cyanate de potassium à 10 %, 10 ml de la solution tampon de pH égale à 10, et puis quelques gouttes de l'indicateur NANA (2-hydroxy-1-(2-hydroxy-1-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphtoiue).

On titre avec l'acide EDTA 0.01M (Ethylène Tétra Acétique Disodique), lors du virage du rose au bleu, on arrête le titrage

$$[\text{Ca}^{2+}] = V_{\text{EDTA}} * F_{\text{EDTA}} * 1000 * 4.008 / V_{\text{Ech}}$$

V_{EDTA} : Volume de l'EDTA lu sur la burette en ml

F_{EDTA} : Facteur de l'EDTA égal à 1.0162

V_{Ech} : Volume de l'échantillon égal à 100 ml

VI.2.10. Détermination du magnésium Mg^{2+}

On verse 100 ml de l'échantillon dans un bêcher. Puis, on ajoute 2 ml d'acide chlorhydrique (1+1), 2ml d'hydroxylamine à 10%, quelques gouttes de cyanate de potassium à 10 %, 10 ml de la solution tampon de pH égale à 10, et puis, quelques gouttes de l'EBT (l'Eriochrome noir T). On titre avec l'acide EDTA 0.01M, lors du virage du rose au bleu, on arrête le titrage.

$$[\text{Mg}^{2+}] = V_{\text{EDTA}} * F_{\text{EDTA}} * 1000 * 4.008 / V_{\text{Ech}}$$

V_{EDTA} : Volume de l'EDTA lu sur la burette en ml

F_{EDTA} : Facteur de l'EDTA égal à 1.0162

V_{Ech} : Volume de l'échantillon égal à 100 ml

VI.2.11. Détermination du mercure Hg

Dans un flacon de dosage, on introduit 1 ml de l'échantillon, puis on ajoute successivement

5 ml d'acide sulfurique, 10 ml de KMnO_4 à 0.3 % et 2 ml de HNO_3 concentré. On chauffe le flacon. Après refroidissement, on décompose l'excès de KMnO_4 par deux gouttes

d'hydroxylamine. Enfin, on réduit le mercure par 10 ml de chlorure stanneux à 10% et on passe la solution au Mercurimètre pour doser le mercure

VI.2.12. Détermination du cuivre

La solution de 10 mg/l en cuivre est préparée à partir du sel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le blanc, les standards ainsi que les échantillons prélevés sont introduits dans des fioles de 100 ml après ajout des réactifs suivants : 2 ml d'acide tartrique $(\text{CHOHCOOH})_2$ à 10 % pour oxyder le Cu^+ en Cu^{++} , 20 ml d'acétate d'ammonium (COONH_4) à 20 % pour ajuster le pH favorable à la stabilité du complexe bleu formé lors de l'ajout de 0.2 ml de zincon. Après 30 minutes, est mesurée l'absorbance de ces éléments à la longueur d'onde 600 nm[2].

VI.2.13. Détermination du fer

Les solution de Fe^{3+} sont à base de ferrosulfate ammoniacal $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. L'analyse des échantillons de fer trivalent nécessite l'ajout des réactifs suivants :

2 ml d'acide chlorhydrique concentré puis chauffé jusqu'à ébullition, puis ajoutde 2 ml de chlorhydrate d'hydroxyle amine à 10 %; enfin, le pH est ajusté entre 2 et 4, favorable à la formation du complexe avec une solution tampon acétique. L'on transvase le blanc, les standards et les échantillons des béchers de 100 ml dans des fioles de 100 ml et on leur rajoute 2 ml du complexant : l'ortophenanthroline où il se forme un complexe rose claire. Les solutions sont dosées par spectrophotométrie à la longueur d'onde 510 nm[2].

VI.2.14. Détermination de la turbidité

Le principe de la turbidité se base sur la mesure de la dispersion des rayons lumineux par la solution. Plusieurs échelles de mesure permettent de déterminer avec précision la valeur de la turbidité. Elle peut s'effectuer en utilisant l'effet de Tyndall, utilisé plus spécialement pour la mesure des faibles turbidités (eau de poisson); où l'opacimétrie est appliquée aux eaux de forte turbidité (eau brute, eau résiduaire).

Remplir la cellule avec l'échantillon jusqu'au trait de jauge d'une façon à éviter la formation des bulles d'air. On ferme la cellule et on lave sa paroi extérieure avec l'huile de Silicone. On place la cellule dans le turbidimètre, et on lit la valeur affichée sur l'écran.

VI.2.15. Détermination des ions phosphates

L'acide phosphorique forme avec le molybdate d'ammonium le complexe phosphomolybdique jaune et réduit avec l'acide 1amino 2-naphtal 4 sulfurique en solution acide

qui donne une couleur bleu par formation du bleu molybdène.

On prend 100 ml échantillon, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique 15%, 0,5ml d'acide oxalique et 2 ml de molybdate d'ammonium puis 2 ml d'ANS. On agite et on laisse reposer pendant 5 min en suite on lit l'absorbance au spectrophotomètre à 650 nm.

VI.2.16. Détermination de la concentration des nitrates (NO_3^-)

On pipete deux fois 2 ml de solution d'eau filtrée dans deux béchers A et B de 50 ml, ajouter 1ml de solution de la brucine acide sulfanilique au bêcheur A et 1 ml d'eau à la place de la brucine acide sulfanilique au bêcheur B. Séparément, dans 2 béchers A' et B', verser 10 ml d'acide sulfurique (20+3) et on fait passer soigneusement le contenu de bêcheur A dans le bêcheur A'. On mélange, en agitant et on repasse le contenu du bêcheur A' dans le bêcheur A et ainsi de suite quatre à six fois, puis on laisse reposer à l'obscurité pendant environ 10 minutes. D'une façon similaire, on transvase le contenu du bêcheur B dans le bêcheur B'. On mélange, en agitant et on transvase le contenu du bêcheur B' dans le bêcheur B, plusieurs fois et on laisse reposer les béchers à l'obscurité pendant environ 10 minutes. Puis, à chaque bêcheur A' et B', on ajoute 10 ml d'eau distillée, on laisse reposer dans un endroit sombre et frais pendant 30 minutes environ. Ensuite, on transvase chaque solution dans une cuve d'absorption de 10 mm et on mesure l'absorption de la solution du bêcheur A, avec une longueur d'onde environ de 410 nm, en utilisant comme solution de référence la solution du bêcheur B. On détermine la teneur en nitrate à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement préparée et on calcule en ppm la concentration de nitrate.

Tableau VI. 1: Caractérisation de l'eau brute de la station Hammadi Krouma Skikda

paramètres	Eau brute
T (°C)	22
pH	8.35
Conductivité (µs/cm)	482
Salinité	0.32
TDS (mg/l)	340
MES (mg/l)	50
Chlorures (mg/l)	80.32
Carbonates (mg/l)	135.5
Ca ²⁺ (mg/l)	52.3
Mg ²⁺ (mg/l)	15.5
TH (°F)	19
Sulfates (mg/l)	48.42
Phosphates (mg/l)	Traces
Potassium (mg/l)	5.2
Sodium (mg/l)	9.8
Ammonium (mg/l)	0.38
Nitrites (mg/l)	Traces
Nitrates (mg/l)	Traces
Fer totale (mg/l)	2.12
Cuivre (mg/l)	0.42
Mercure (µg/l)	4.02
Turbidité (NTU)	11.20
MO (mg/l O ₂)	10.80
Aluminium résiduel (µg/l)	Non détecté

VI.3. Conclusion

Les résultats obtenus de l'analyse de l'eau brute montrent que l'eau a un pH basique une conductivité et TDS très importants

La salinité est égale à 0.32‰, donc notre eau est faiblement minéralisée. Le TA est nul et le TAC supérieur à 0, on peut dire que notre eau ne contient ni d'ion d'hydroxyde, ni d'ions de carbonates, mais elle contient des ions de bicarbonates

On remarque aussi que la valeur de TH est 18.1, cette eau est moyennement dure, elle ne dépasse pas la limite des normes de potabilité.

Les teneurs en chlorure sont acceptables (< 200 mg /l)

Nous remarquons aussi une faible minéralisation des eaux à 1000 μ Siemens / cm, propriété des eaux de surfaces provenant des eaux de barrage (Zardezas),

La turbidité très élevée est due aux intempéries,

La présence de fer s'explique par la nature des sols traversés (la roche mère étant ferrigineuse).

La présence de mercure s'explique par la présence du minerai de mercure, actuellement à l'arrêt pour des raisons de santé.

VII.1. Introduction

L'aluminium présent dans l'eau potable provient de sources naturelles et de l'utilisation des sels comme l'alun ou le chlorure de poly aluminium en guise de coagulants dans les stations de traitement de l'eau potable pour éliminer les composés organiques, les micro-organismes et les particules.

Les sels d'aluminium sont des coagulants couramment utilisés pour le traitement des eaux. Il est maintenant reconnu que leur action est liée à la formation, au sein de l'eau traitée d'hydroxy polymères solubles intermédiaires entre Al^{3+} du sel de départ et $Al(OH)_3$ qui se trouve finalement dans le précipité.

Il semblait donc naturel d'essayer d'améliorer l'efficacité des sels d'aluminium en préformant les polymères, directement dans la solution coagulante, avant même son addition à l'eau.

Bien que l'étude directe des polymères soit très difficile, on peut les préparer, en ajoutant des OH^- à des ions Al^{3+} et on contrôle les effets en jouant sur : [1-3].

- Le rapport OH/Al dans la préparation
- La nature et la concentration des corps en présence des anions [1-4]:
 - Provoque une floculation très rapide (on pourra parler de floculant), permettant toujours la suppression de l'adjuvant de floculation.
 - N'entraîne qu'un faible abaissement du pH et de l'alcalinité de l'eau.
 - Provoque une réduction de la turbidité et des matières organiques nettement supérieure au sulfate ou chlorure d'aluminium originels, et cela sur une plage de dosage bien plus large.
 - meilleure structure du floculat et les boues obtenues sont plus faciles à épaissir et à déshydrater [1-5].

VII.2. Caractérisation de l'eau traitée au niveau de la station Hammadi Krouma

Le tableau VII.1 regroupe les résultats d'analyses de l'eau brute (tableau VII.1) et de l'eau traitée de la station Hammadi Krouma Skikda.

Tableau VII.1 : Résultats des analyses de l'eau brute et de l'eau traitée au niveau de la station Hammadi Krouma par le sulfate d'aluminium

paramètres	Eau brute	Eau traitée	Norme OMS
pH	8.35	7,82	6.5 à 9.5
Conductivité (μ s/cm)	482	533	
TDS (mg/l)	340	385	< 1000 mg/l
Salinité	0.35	0.35	
MES (mg/l)	50	traces	
Chlorures (mg/l) Cl	80.32	74.24	200 mg/l
Carbonates (mg/l)	135.5	125.43	
Ca ²⁺ (mg/l)	52.3	52.3	
Mg ²⁺ (mg/l)	15.5	15.5	
TH (°F)	19	19	5.5°F
Sulfates (mg/l) SO ₄ ⁻²	48.42	45.30	250 mg/l
Phosphates (mg/l)	Traces	Traces	
Potassium (mg/l)	5.2	5.2	
Sodium (mg/l)	9.8	8.6	150 mg/l
Ammonium (mg/l) NH ₄ ⁺	0.38	Traces	0.2 mg/l
Nitrites (mg/l)	Traces	Traces	50 mg/l
Nitrates (mg/l)	Traces	Traces	
Fer total (mg/l)	2.12	1.85	0.3 mg/l
Cuivre (mg/l)	0.42	0.38	2 mg/l
Mercure (μ g/l)	4.02	0.65	0 .006 mg/l
Turbidité (NTU)	11.20	5.1	
MO (mg/l O ₂)	10.80	6.60	
Aluminium résiduel (μ g/l)	Non détecté	235	0.2 mg/l

Résultats et discussions

Le traitement effectué à la station de traitement des eaux de la ville de Skikda demeure insuffisant et inefficace, il a pu éliminer que 54.46% de la turbidité et 38.88 % de la matière organique. La teneur en aluminium résiduel reste élevée. Cet aluminium apporté par le coagulant représente un risque sanitaire important. Le seuil d'acceptabilité de l'aluminium dans les eaux de boisson a été fixé par les producteurs d'eau principalement pour des raisons organoleptiques que

sanitaires.

La réglementation française limite à 0.2 mg/L la teneur en aluminium de l'eau potable (0.5 mg/L dans le cas des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude), or on estime que 0.2 mg/L d'aluminium constitue déjà une zone de risque [1]. En effet, s'il se retrouve dans les eaux de boisson, l'aluminium apporté par le coagulant pénètre préférentiellement dans les cellules cérébrales et bloque leur fonctionnement [2].

Ce processus pourrait entrer en cause dans la genèse de la maladie d'Alzheimer [3]. Une étude canadienne [4] met en évidence une corrélation entre démence et absorption d'une eau riche en aluminium et pauvre en fluor. Outre ces aspects sanitaires, l'aluminium peut floculer dans le réseau de distribution et troubler l'eau [5]. En présence de fer dissous, il augmente la coloration de l'eau [6].

Le traitement effectué à la STEP de Skikda étant insuffisant et inefficace, nous avons décidé de refaire, au niveau du laboratoire, les essais du jar test pour déterminer la dose optimale du SA et de recommencer les essais de coagulation floculation.

VII.3. Essais de coagulation floculation par les sulfates d'alumine au niveau du laboratoire L.G.C.E. Skikda

Au cours de nos essais, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), utilisé à la STEP de Skikda, comme réactif coagulant préparé par dissolution dans l'eau distillée.

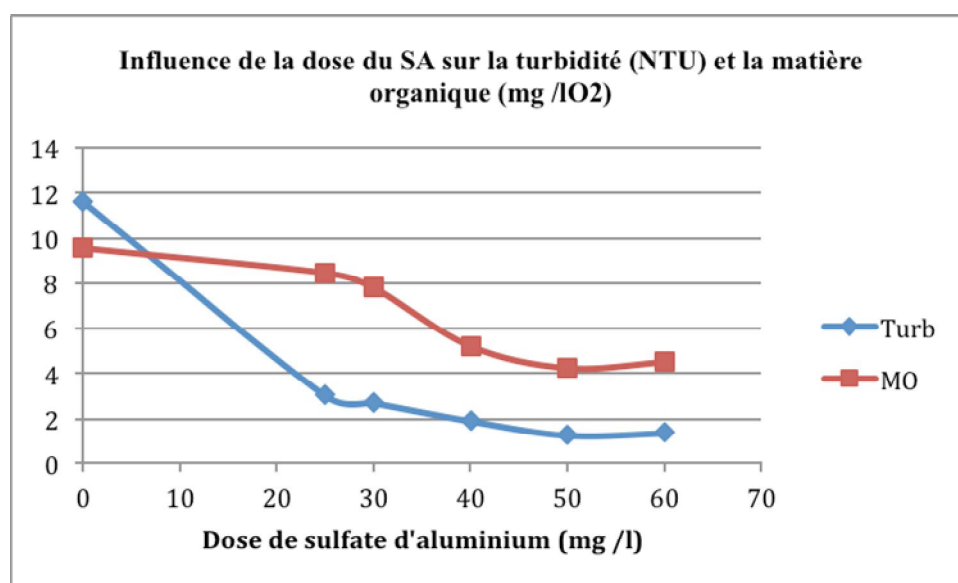
VII.3.1. Description des essais de jar-test

Tous les essais ont été conduits dans un flocculateur de laboratoire avec six agitateurs et six béciers de 1000 ml. L'eau à traiter est mise dans chaque bécier. L'agitation rapide est réalisée à 300 tr/mn ; au temps zéro, on ajoute les doses prédéterminées de solution coagulante de façon identique dans chacun des béciers. La phase d'agitation rapide dure toujours trois minutes et puis on effectue d'agitation lente à 60tr/mn pendant 17 minutes. Après décantation pendant 30 minutes, on prélève une quantité de surnageant pour l'analyser. Les paramètres mesurés sont : La température (T), la conductivité, la salinité, le potentiel hydrogène (pH), la turbidité, la matière organique (MO), le hydrotimétrique (TH) et le titre alcalimétrique complet (TAC).

Les résultats de la coagulation sont regroupés dans les tableaux ci dessous :

Tableau VII.2. Essai 1 de jar-test (04 au 08/04/2010) avec le sulfate d'alumine au niveau du laboratoire L.G.C.E. Skikda

Paramètres	Eau brute	Dose sulfate d'aluminium (mg/l)				
		25	30	40	50	60
T°C	25	25	25	25	25	25
Conductivité (µs/cm)	644	600	594	555	543	548
Salinité (mg/l)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
pH	8.25	7.58	7.47	7.35	7.29	7.20
Turbidité (NTU)	11.6	3.00	2.68	1.89	1.26	1.36
MO mg/l O ₂	9.55	8.44	7.78	5.2	4.23	4.5
TH (°F)	24	24	24	23	23	23
TAC	11	10.5	10.5	10	10	9.5
% d'élimination de la Turbidité	0 %	74.13 %	76.9 %	83.7 %	89.13 %	88.27 %
% d'élimination matière organique	0 %	11.62 %	18.53 %	45.54 %	55.7 %	52.87 %



Figures VII.1. Influence de la dose de sulfate d'alumine sur l'élimination de la turbidité et de la matière organique pour l'essai n° 1.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale, nécessaire à l'abatement de la turbidité et de la matière organique, est de 50 mg/l. Et que la solution du sulfate d'aluminium permet de rabattre 89.13% de la turbidité.

Tableau VII.3. Essai 2 de jar-test (26 au 30/06/2010) avec sulfate d'alumine SA

Paramètres	Dose sulfate d'aluminium (mg/l)					
	Eau brute	20	25	30	35	40
T°C	26	26	26	26	26	26
Conductivité (μ s/cm)	584	546	537	532	530	528
Salinité (mg/l)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
pH	7.95	7.80	7.64	7.46	7.30	7.28
Turbidité (NTU)	5.20	2.21	1.98	1.26	1.32	1.46
MO mg/l O_2	11.35	7.73	7.22	4.56	7.32	7.63
TH (°F)	21.2	21	20.5	20.5	20.5	20.5
TAC	11.63	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
% d'élimination Turbidité	0 %	57.5 %	61.92 %	75.67 %	74.61 %	71.92 %
% d'élimination MO	0 %	31.89 %	36.38 %	59.82 %	35.5 %	32.77 %

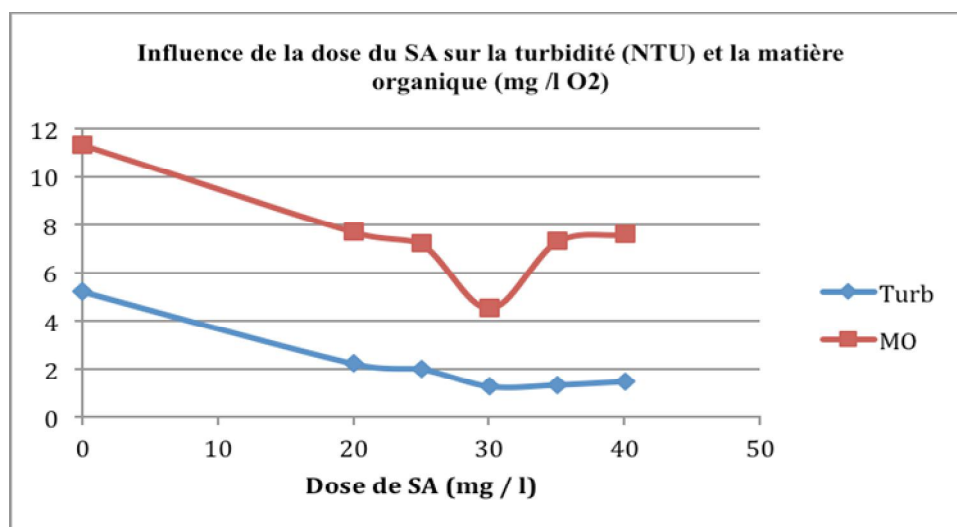


Figure VII.2. Influence de la dose de sulfate d'alumine sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n°2.

Résultats et discussions

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale, nécessaire à l'abattement de la turbidité et de la matière organique, est de 30 mg/l. Et que la solution du sulfate d'aluminium permet de rabattre 75.67 % de la turbidité.

VII.3.2. Préparation de la solution poly cation Al_{13}

Selon les travaux de recherches Bottero et al [11], il est possible de diminuer voir éliminer la teneur en aluminium résiduel, ses recherches ont montrés que lors de l'hydrolyse du sulfates d'aluminium, parmi les complexes formés lors de cette hydrolyse (Al_{13} ,), seul le Al_{13} est responsable de la floculation, ce groupe de chercheur ont synthétisé le complexe Al_{13} pour l'utiliser dans le traitement des eaux potables (floculation).

Dans ce chapitre nous étudions l'efficacité de nouveaux coagulants minéraux en l'occurrence les poly cations Al_{13} . L'objectif est l'amélioration des étapes de clarification des eaux de la station de traitement des eaux potables de la ville de Skikda (Algérie).

Nous avons préparé et utilisé la solution poly cation Al_{13} et comparé les résultats avec ceux obtenus par le sulfate d'aluminium utilisé habituellement comme coagulant par la station.

✓ **Préparation de la solution de NaOH à 0.45M**

On dissout 4.5g de NaOH dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un volume de 250ml de solution de NaOH. La concentration de la solution ainsi obtenue est de 0.45 mole/l

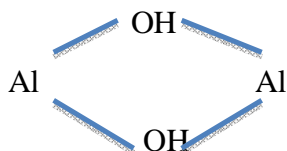
✓ **Préparation de la solution de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ à 0.2M**

On dissout 12.07g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ dans de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un volume de 250ml de solution. La concentration de la solution ainsi obtenue est de 0.2 moles/l

✓ **Synthèse de la solution du poly cation Al_{13} ($[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$) [1]**

La solution du poly cation Al_{13} est préparée par neutralisation d'une solution de chlorure d'aluminium par une solution de soude. Les paramètres qui nous ont semblés essentiel de contrôler sont les suivants :

Le mécanisme de la polymérisation est la réaction qui consiste en un pontage de deux Al par deux OH :



Il est donc logique de penser que la quantité d'OH et de Al en présence est déterminante pour la formation des polymères. Pour faire varier la nature et la composition des espèces en présence dans la solution coagulante, il suffit donc de jouer sur le rapport molaire NaOH sur $AlCl_3$. Il est à peu près constant jusqu'à $OH/Al = 2$, puis croit très

rapidement à partir de là.

La hausse du pH s'accompagne d'une augmentation de l'insolubilité et provoque la précipitation de $Al(OH)_3$, amorphe d'abord, puis cristallin. Cette précipitation apparaît d'autant plus tôt que la concentration est élevée ou qu'on est en présence d'un anion insoluble (figure1).

Hsu [6] obtient des solutions claires à l'œil nu jusqu'à $OH/Al = 2.7$ en partant de $AlCl_3$, avec une concentration finale en Al de 0.05 M, alors qu'avec $Al_2(SO_4)_3$ pour la même concentration il obtient un précipité de sulfate basique d'aluminium dès $OH/Al = 1.5$

La concentration en formes polymérisées serait maximum pour OH/Al voisin de 2.25. [1- 12].

✓ Préparation de la solution du poly cation Al_{13} in situ

Cinétique de neutralisation et les conditions de mélange.

Il est indispensable d'ajouter dans l'ordre, la soude à la solution d'aluminium. La polymérisation étant un mécanisme progressif, il apparaît très important de contrôler la vitesse d'incorporation des ions OH^- à la solution d'aluminium. La vitesse d'addition de la soude est contrôlée par une pompe doseuse péristaltique à vitesse variable, permettant de faire varier le débit de 50ml/h à 5ml/h. La vitesse d'injection de NaOH est de $0.4\text{cm}^3/\text{mn}$.

Il est également indispensable de bien mélanger la soude au fur et à mesure de son addition à la solution de $AlCl_3$. Il convient donc d'agiter énergétiquement pour obtenir des formes solubles jusqu'à des rapports OH/Al élevés.

Nous avons utilisé un agitateur à barreau magnétique tournant à 300tr/mn. Le pH est stabilisé à 4.1.

La nature des produits d'hydrolyse formés par la neutralisation de la solution $AlCl_3.6H_2O$ par NaOH est en général repéré par le rapport d'hydrolyse $r=OH/Al$ [7].

En RMN ^{27}Al à l'état liquide, montre qu'au début de l'hydrolyse les espèces présentes en solution sont les monomères $Al(H_2O)^{3+}$ qui s'associent ensuite pour former des dimères.

L'ajout de base fait ensuite apparaître le poly cation Al_{13} qui atteint un pourcentage total de 100% pour un rapport d'hydrolyse de 2.25 (correspondant à un volume de NaOH égale à 250 ml) et un pH voisin de 4.2. Pour $R > 2.25$, la diffusion des rayons X aux petits angles révèle que les poly cations Al_{13} commencent à former des agrégats fractals. Pour $R=2.5$ et 2.6 les agrégats du poly cation Al_{13} ont des dimensions fractales (D_f) respectives de

1.43 et 1.8 [7-9].

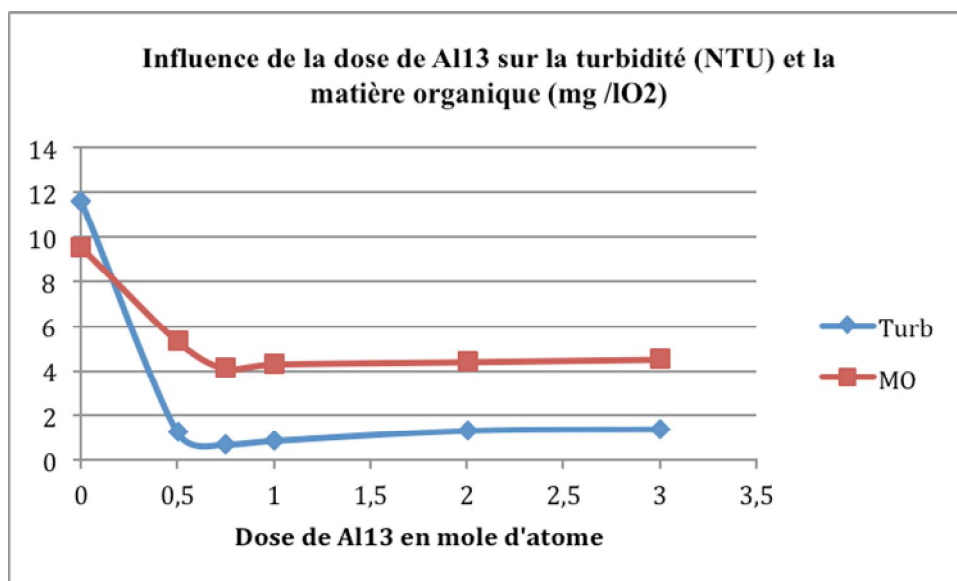
VII .4. Essais de coagulation floculation par les poly cations Al₁₃ sur les eaux brutes de la station de traitement Hammadi Krouma (Skikda).

Les résultats des essais 1 et 2 de coagulation floculation des eaux brutes de la station Hammadi Krouma en utilisant le poly cation Al₁₃, sont regroupés et illustrés respectivement dans les tableaux 4 et 5, et les figures 3 et 4. Notons que l'eau brute utilisée dans les essais 1(essais 2), est la même, aussi bien lors de la coagulation floculation avec le SA qu'avec le poly cation Al₁₃.

Sur les figures 3 et 4, nous avons porté les variations de la turbidité et de la matière organique en fonction des doses de l'Al₁₃.

Tableau VII.4. Essais 1 de jar-test (du 04 au 08/04/2010) avec l'Al₁₃ préparé

Paramètres	Dose « mole d'atome d'Al ₁₃ »					
	Eau brute	0.5x 10 ⁻⁴ M Al ₁₃	0.75x 10 ⁻⁴ M Al ₁₃	1 x 10 ⁻⁴ M Al ₁₃	2 x 10 ⁻⁴ M Al ₁₃	3x 10 ⁻⁴ M Al ₁₃
T°C	25	25	25	25	25	25
Conductivité (µs/cm)	644	620	630	640	650	655
Salinité	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
pH	8.25	8.10	7.80	7.74	7.63	7.58
Turbidité (NTU)	11.6	1.25	0.73	0.89	1.35	1.42
MO mg/1 O ₂	9.55	5.34	4,12	4.32	4.43	4.54
TH (°F)	24	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1
TAC	11	10.8	10.5	10.5	10.5	10.5
% d'élimination de la Turbidité	0 %	84.84 %	91.15 %	89.21 %	83.63 %	82.78 %
% d'élimination de la MO	0 %	53.96 %	64.48 %	62.75 %	61.81 %	60.86 %



Figures VII.3. Influence de la dose d' Al_{13} sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n°1

Résultats et discussions

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale, nécessaire à l'abatement de la turbidité et de la matière organique, est de $0,75 \times 10^{-4}$ moles d'atome d' Al/l . Notons que la solution du poly cation Al_{13} , permet de rabattre 91,15% de la turbidité.

Tableau VII.5. Essais 2 de jar-test (du 26 au 30/06/2010) avec l' Al_{13}

Paramètres	Dose « mole d'atome d' Al/l »					
	Eau brut	$0,25 \times 10^{-4}$ M Al_{13}/l	$0,5 \times 10^{-4}$ M Al_{13}/l	$0,75 \times 10^{-4}$ M Al_{13}/l	1×10^{-4} M Al_{13}/l	2×10^{-4} M Al_{13}/l
T°C	26	26	26	26	26	26
Conductivité ($\mu s/cm$)	584	566	573	592	592	593
Salinité (mg/l)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
pH	7.95	7.95	7.89	7.72	7.63	7.59
Turbidité (NTU)	5.20	1.42	0.74	0.77	0.79	1.02
MO mg/l O2	11.35	6.92	4.88	6.02	7.12	7.23
TH (°F)	21.2	21	21	20.5	20.5	20.5
TAC (°F)	11.63	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
% d'élimination Turbidité	0 %	72.69 %	85.76 %	85.19 %	84.80 %	80.38 %
% d'élimination MO	0 %	39.03 %	57.00 %	46.49 %	37.26 %	36.29 %

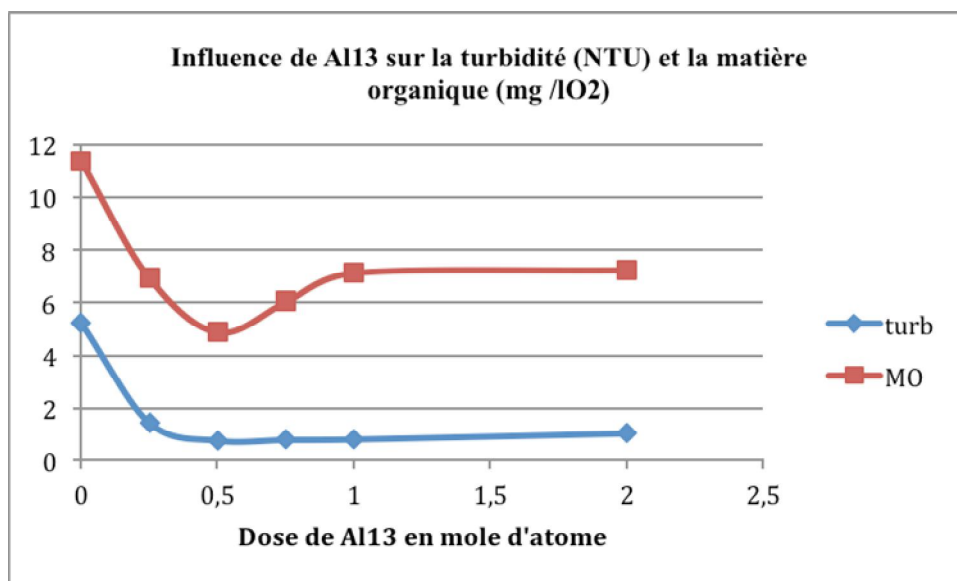


Figure VII.4. Influence de la dose du poly cation Al_{13} sur l'élimination de la turbidité et la matière organique pour l'essai n°2. (Dose Mol Al x 10^{-4})

Résultats et discussions

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale, nécessaire à l'abattement de la turbidité et de la matière organique, est de $0,5 \times 10^{-4}$ moles d'atome d'Al/l. Notons que la solution du poly cation Al_{13} , permet de rabattre 85.76 % de la turbidité.

VII.5. Comparaison de l'efficacité de la solution du poly cation Al_{13} par rapport à celle du sulfate d'aluminium

✓ Essais 1

Calcul du nombre de mole d'atome d'Al utilisé lors de la floculation

a) Nombre d'atomes d'aluminium utilisé dans le cas du poly cation Al_{13}

Pour la préparation de 250ml de solution du poly cation Al_{13} on a utilisé 12.07g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Soit : 0,05 mole ($12.07/241.43$) de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, soit également 0.05 mole d'atome d'Aluminium. Le nombre de mole par litre d'atome de l'Aluminium après addition des 250ml de la solution de NaOH dans la solution de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ est de 0.1 mole/l, soit 10^{-4} mole d'atome d'aluminium dans 01 ml de solution du poly cation Al_{13} .

b) Nombre d'atomes d'aluminium utilisé dans le cas du SA

Calcul du nombre de mole d'atome d'Aluminium contenue dans un (01) ml de solution La masse molaire $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ est de 594 g/mole dans 594 g sulfate d'alumine il y a 2 moles d'atome d'Aluminium.

Dans 50×10^{-3} g de sulfate d'alumine il y a 1.68×10^{-4} moles d'atome d'Aluminium.

Donc 50 mg/l de sulfate d'alumine renferme 1.68×10^{-4} mole d'atome d'aluminium par litre (Al/l). En tenant compte de la dose optimale de la solution du poly cation Al_{13} utilisée (0.75×10^{-4} mole d'atome d'aluminium par litre (Al/l), et celle obtenue dans le cas de la solution du sulfate d'alumine ($1.68 \cdot 10^{-4}$ moles d'atome d'Al /l), on obtient un gain en mole d'atome d'Aluminium de: $(1.68 \times 10^{-4} - 0.75 \times 10^{-4})$ moles Al /l = $0.93 \cdot 10^{-4}$ mole Al /l, correspondant à une économie de sulfate d'alumine de 27.68 mg/l. Ce résultat confirme celui obtenu par Matijevic et al. 1964) [10 - 12].

✓ Essais 2

Les résultats des essais de Jar-test obtenus, montrent que la dose optimale de sulfate d'alumine est de 30mg/l, correspondant à $1,01 \cdot 10^{-4}$ moles d'atome d'aluminium par litre (Al/l). Par contre dans le cas de la solution du poly cation Al_{13} , la dose optimale est de $0,5 \times 10^{-4}$ moles d'atome d'Al/l. Le gain ainsi obtenu par l'utilisation de la solution de Al_{13} est de $0,51 \times 10^{-4}$ mole d'atome d'Al/l, correspondant à une économie de 15.15 mg de SA/l

Les résultats obtenus montrent que le poly cation Al_{13} permet un gain en aluminium variant de 50.5 % à 55.4 % pour les deux essais par rapport au sulfate d'alumine.

Le rendement d'élimination de la turbidité et de la matière organique est meilleur par l'emploi de l' Al_{13} par rapport au sulfate d'alumine. Ces résultats sont aussi confirmés par les travaux de F.Fiessinger et J.L.Bersillon et B. Maghzili. [1, 12].

VII. 6. Conclusion

Soit du point de vue de la qualité obtenue ou de la quantité d'aluminium utilisée, le poly cation Al_{13} demeure très intéressant et permet d'économiser plus de 50% de sulfate d'aluminium par litre d'eau traitée ce qui diminue les risques liés à l'aluminium résiduel qui, en se trouvant dans l'eau, peut engendrer des problèmes de santé.

Le poly cation Al_{13} provoque une meilleure réduction de la turbidité et des matières organiques comparativement au sulfate d'aluminium et n'entraîne qu'un faible abaissement du pH et de l'alcalinité de l'eau.

Lors du premier essai, l'abaissement de la turbidité par le poly cation Al_{13} est de 91.15%, alors qu'il n'est que de 89.13% par le sulfate d'aluminium, ces résultats confirment les résultats déjà trouvés par B. Maghzili [12].

Dans le deuxième essai 85.76% d'abaissement de la turbidité par le poly cation Al_{13} contre 75.67% pour le sulfate d'alumine confirme aussi les résultats obtenus par B. Maghzili

[12].

Bien que les taux d'élimination de la matière organique soient proches dans les deux essais, le poly cation Al_{13} demeure plus efficace, ce qui rejoint les travaux de F. Fiessiger et J.L. bersillon, J.Y. Boterro et B. Lartiges, et B. Maghzili, [1,11,12].

D'une manière générale, les avantages que l'on peut attribuer à ces formes évoluées de l'aluminium sont les suivantes :

- floculation très rapide
- suppression de l'adjuvant de floculation
- faible abaissement du pH et de l'alcalinité de l'eau
- réduction de la turbidité et des matières organiques nettement supérieure au sulfate d'aluminium.
- La structuration du floculat est bien meilleure et les boues obtenues sont plus faciles à épaissir et à déshydrater.

Références bibliographiques

- [1] PF.FIESSINGER ET J.L .BERSILLON 1977. Pré polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium pour la coagulation des eaux,
- [2] BOSSET C.; BIEDERMANN et L.G.SILLEN. studies of the hydrolysis of metal ions The aluminum ion, Acta Chem. Scand.8, p. 1917-1926,1954.
- [3] VAN CAUWELAERT F. et H. J.BOSMANS. Polycations formés dans l'hydrolyse de l'ion aluminium, Revue de chimie minérale 6, p.611- 623, 1969.
- [4] BERSILLON quelques formes polycationiques d'aluminium 1978, Journal Français d'hydrologie, fasc.2. n°26, pp.91-102.
- [5] VERONIQUE KAZPARD 2001. Mécanismes d'agrégation d'un acide humique synthétique : influence de la nature du coagulant et conséquences sur la siccité des gâteaux de filtration.
- [6] HSU P.H.& BATES, T. F., (1964), Formation of X-Ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, Mineral. Mag., 33, 749-768
- [7] BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. AND POIRIER J.E.(1980). Studies of hydrolyze aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. Journal of physical chemistry 84, 2933-2939.
- [8] AXELOS M., TCHOUBAR D., BOTTERO J.Y. AND FIESSINGER F. (1985). Détermination par D.P.AX. de la structure fractale d'agrégats obtenus par collage d'amas. Etude de deux solutions d'hydroxyde d'aluminium $(OH)_x$ avec $x=2,5$ et 3. Journal de physique 9, 1587-1593.
- [9] BOTTERO J.Y. AND FIESSINGER F. (1989). Aluminum chemistry in aqueous solutions. Nordic and paper research journal 2, 81-89
- [10] MATIJEVICE., G. E. JANAUER et M. KERKER. Réve of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed M ion I. Aluminum Nitrate J. Coll. Se. 19, p. 333-345. 1964
- [11] BOTTERO J.Y., LARTIGES B. (1992). Séparation solide-liquide par coagulation floculation : les coagulants / floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floes. Mines et carrières : industrie minérale- les techniques.
- [12] Bachir Meghzili1, Mohamed Boussaa1, Medjram Mohamed Salah1, Residual Aluminium and optimization of clarification steps in water treatment station ScienceLib Editions Mersenne : Volume 4 , N ° 120118, Publié le: 2012-01-31
- [13] [Patrick Levallois, 1996 2; 2006 1]

VIII.1. Introduction

En un siècle, la consommation mondiale d'eau a plus que décuplé. D'environ 400 milliards de m^3 en 1900, elle atteignait 7 000 milliard de m^3 en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries sont estimés à plus de 30% du volume total prélevés sur la ressource en eau et les traitements industriels sont responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel. La pollution des eaux par les matières organiques est de plus un problème mondial dont l'aspect crucial pour l'avenir, et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différentes selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource eau. La prévention de la pollution repose sur les 3 aspects suivants:

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

Notons enfin que la production d'eau potable nécessite parfois une filtration sur charbon actif en vue d'éliminer des micropolluants organiques.

En effet, la technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, et c'est dans ce contexte que nous avons orienté notre recherche en expérimentant l'effet d'un nouveau matériau adsorbant, le poly cation Al_{13} sous forme de poudre. Des résultats récents et intéressants de BOTTERO et al [1] ont montré l'intérêt de l'utilisation du poly cation Al_{13} sous forme de poudre.

L'objet de ce travail est, dans un premier temps, de caractériser, par différentes méthodes (ATG, FTIR, DRX et surface BET), le poly cation Al_{13} élaboré. Dans un deuxième temps, des isothermes d'adsorption d'un micropolluant organique (phénol) sont réalisés pour étudier la cinétique d'adsorption du phénol, afin de mieux comprendre l'influence de la structure des adsorbants étudiés (Poly cation et charbons actifs) sur le mécanisme de l'adsorption, puis de comparer leurs capacités d'adsorption.

Parmi les adsorbants expérimentés dans notre travail, citons le charbon activé, préparé à base de noyaux de dattes au sein de notre laboratoire de génie chimie et environnement (L.G.C.E.S) [2]. et le charbon actif commercial Norit [3].

Concernant la préparation du poly cation Al_{13} en poudre, elle a été effectuée, en collaboration avec le laboratoire de chimie et de méthodologie pour l'environnement

(LCME) Université Paul Verlaine Metz France, dans le cadre d'une bourse BAF durant la période 2010 à 2012.

VIII.2. Moyens expérimentaux mis en œuvre

Ce chapitre débute par une présentation des caractéristiques des composés modèles choisis, du phénol, du poly cation Al₁₃, du charbon actif à base de noyaux de dattes et du charbon actif commercial Norit. Les techniques d'analyse des solutions aqueuses sont ensuite détaillées.

Des isothermes d'adsorption du phénol ont été réalisées, ceci afin de mieux comprendre l'influence de la structure et des caractéristiques physico-chimiques du poly cation sur les mécanismes d'adsorption.

VIII.2.1. Le phénol

Nous utilisons le phénol comme adsorbat pour déterminer la surface spécifique apparente de notre échantillon.

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols.

Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontrés dans la littérature, c'est la molécule modèle des aromatiques choisie depuis des années au sein de plusieurs laboratoires de recherche [4-5].

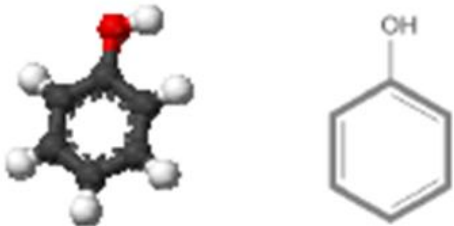
- **Norme en vigueur**

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S), indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation de 0.5 micro gramme/litre [6], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en phénol pour les rejets industriels à 0.5 milligramme/litre [7]. La combinaison du phénol avec du chlore même à des teneurs extrêmement faibles dans l'eau conduit à l'apparition de chlorophénols qui provoquent des odeurs et des goûts désagréables [54].

Le phénol a été acheté chez Sigma Aldrich avec une pureté de 98.5%

Le phénol est un alcool anionique (acide faible), ses propriétés sont regroupées dans le tableau suivant: [8-9].

Tableau VIII.1 : Les propriétés physico-chimiques du phénol [8-9].

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire g/mole	94.11
pKa	9.99 à 20°C
point de fusion (°C)	40.9
Température d'ébullition (°C)	181.8
Solubilité	a 25°C, il est soluble dans l'eau (environ 80gL ⁻¹) et en toutes proportions à partir de 65°C. il est également très soluble dans de nombreux solvant organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle....
Densité (D ₄ ²⁰) (g / cm ³)	1.07
Densité de vapeur (air = 1)	3.24
Diamètre cinétique (A°)	5.23
Structure chimique	
Longueur d'onde (nm)	270

VIII.2.2. Préparation des solutions de phénol

L'eau distillée utilisée tout au long de cette étude a un pH situé entre 6.3 à 6.9.

La solution mère du phénol a été préparée à partir d'une quantité précise de 100 mg/l afin d'obtenir les différentes concentrations désirées, afin d'élaborer la courbe d'étalonnage [10-15]. La solution est conservée au frais et à l'abri de la lumière pour une durée inférieure à une semaine.

VIII.2.3. Dosage des solutions du phénol (Détermination de la concentration en phénol en solution)

Le spectre d'absorption en UV-visible du phénol a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 900 (nm), d'une solution de phénol à 50 (ppm). Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de phénol (270 nm).

Les concentrations des solutions du phénol ont été analysées en mesurant leur absorbance à 270 nm sur un spectrophotomètre UV- Visible Specord 205. Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en phénol a été obtenue en employant les solutions du phénol de concentrations comprises entre 0 et 50 (ppm). Les données expérimentales rapportées dans la Figure VIII.1 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99935$.

La concentration en phénol déterminée à partir de l'équation de la droite de régression suivant : $C_e \text{ (ppm)} = (A - 0.0019) / 0.0084$

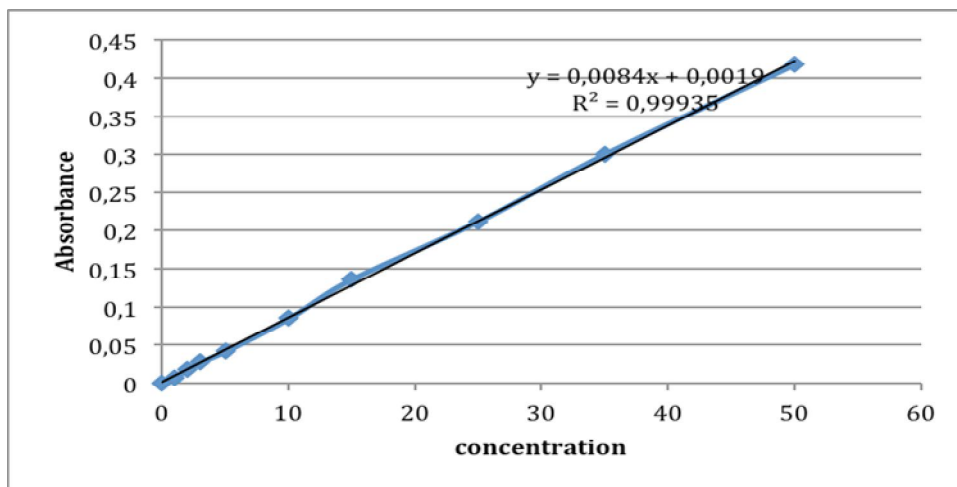


Figure VIII.1 : courbe d'étalonnage du phénol dans une solution aqueuse à 270 nm

VIII.2.4. Préparation de Al_{13} en poudre

La solution Al_{13} a été préparée en respectant le rapport molaire $OH / Al = 2.25$. En mettant dans un Becher au bain marie pendant 20 minutes à $70^{\circ}C$, 100 ml de chlorure d'aluminium six fois hydraté ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) 0.25 M, tout en agitant vigoureusement, nous ajoutons lentement 240 ml de soude ($NaOH$) 0.25 M, à l'aide d'une pompe péristaltique afin de respecter le débit de $NaOH$ (2ml/min), et d'éviter la sursaturation des ions hydroxydes ; puis nous laissons refroidir la solution jusqu'à $20^{\circ}C$, à un pH entre 5 et 6 ;ensuite, les polyoxocations Al_{13} formés sont précipités à partir de la solution sous forme de sel d'oxalate par addition de 280 ml solution d'oxalate d'ammonium 0.1 M. Le processus de précipitation est laissé au delà de 24 heures. La poudre formée est séparée de la solution par filtration, lavée avec de l'eau désionisée et séché à l'air libre. La poudre ainsi obtenue contient 90-95% du poly cation Al_{13} [11,12,19, 57].

IV.3. Caractérisation du poly cation Al_{13}

Les cristaux du sel d'oxalate est analysé par spectroscopie infrarouge, ensuite sa décomposition est étudiée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (TGA-7 de Perkin Elmer). Sur la base des mesures de TGA, la poudre d'oxalate est calcinée à différentes températures pendant 5 heures. La structure de la poudre avant et après la calcination est également analysée par diffraction des rayons X. (Cu Ka rayonnement 1.54184 \AA).

IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Une étude par spectroscopie infrarouge (FTIR) (en transmission) du poly cation Al_{13} a été effectuée sur un spectromètre Spectrum one FTIR spectrometer à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 500 et 4000 cm^{-1} , résolution de 2 cm^{-1}). Des pastilles constituées d'un mélange de 1 mg du poly cation Al_{13} et de 100 mg de KBr ont été pressées à 400 MPa , et séchées au four pendant 4 h à 10°C avant l'analyse.

Les résultats de la caractérisation du poly cation sont illustrés sur la figure suivante

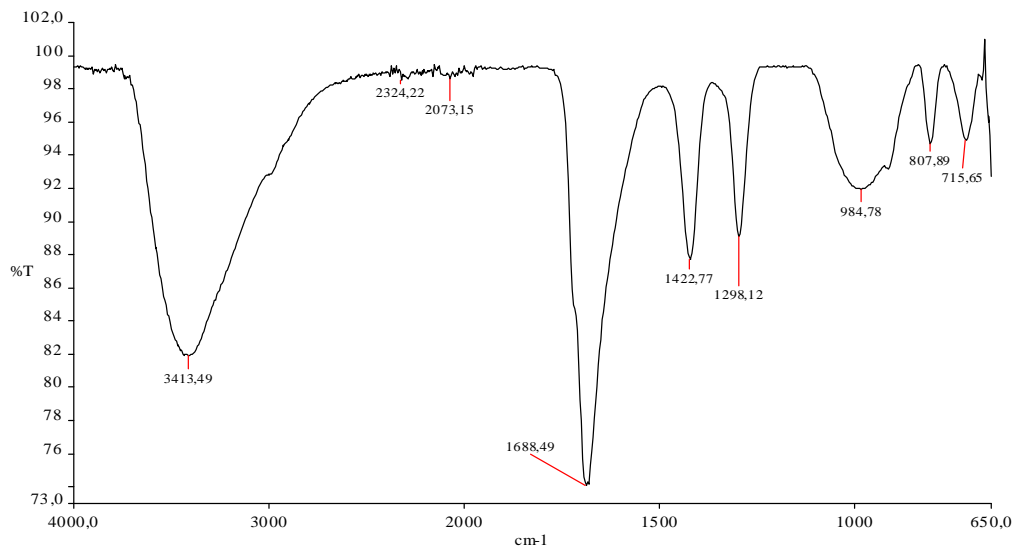


Figure VIII.2:Caractérisation par spectrométrie infrarouge (FTIR)

Le spectre FTIR pour le poly cation Al_{13} révèle les bandes représentatives au 3413, 2324, 2073, 1688, 984, 807, 715, La bande à 3413 à été attribué pour les hydroxyde O-H, la bande à 2324 et 2073 ont été attribué pour les alcynes $C\equiv C$, La bande à 1688 a été attribué pour les cétones, aldéhydes, carbonyles groupes $-C=O$, la bande à 984cm^{-1} a été attribué pour la liaison Al-OH-Al; la bande à 807cm^{-1} a été pour Al-OOH et la bande 715cm^{-1} a été pour Al-OH.

IV.3.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les résultats de la caractérisation du poly cation par analyse thermogravimétrique (ATG) sont illustrés sur la figure suivante

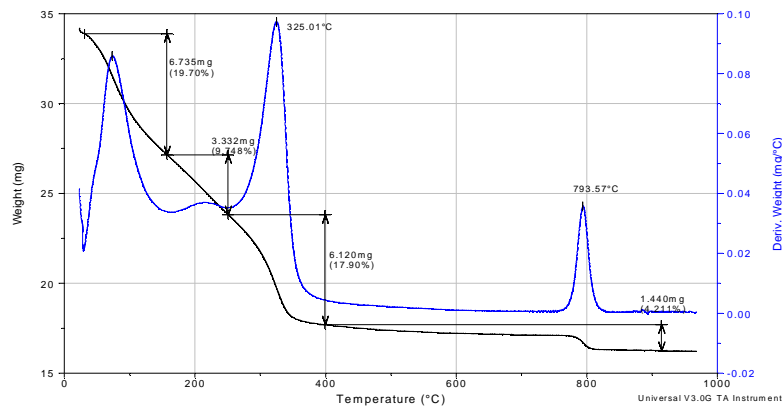
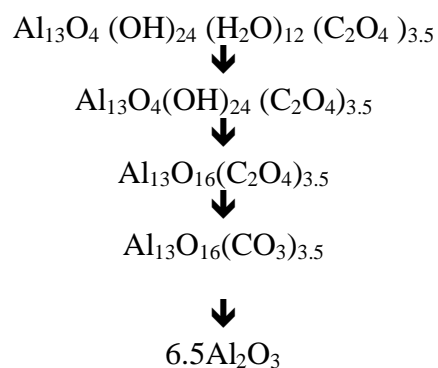


Figure VIII.3 : Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

La caractérisation de la poudre du poly cation Al₁₃ par ATG, nous a permis d'observer que le poly cation Al₁₃ (Al₁₃O₄ (OH)₂₄ (H₂O)₁₂ (C₂O₄)_{3,5}), se décompose en quatre étapes distinctes. Cette décomposition a eu lieu progressivement, tout d'abord, par la perte de l'eau cristalline (12 H₂O) à environ 120° C, suivie par la perte de groupes hydroxyle, à une température inférieure à 320 °C. Elle a été suivie par une décomposition brutale entre 320-380 °C. Cette perte de poids peut correspondre à la décomposition de l'oxalate. Cette phase est stable sur une large plage de température, et enfin de décomposer Al₂O₃ à environ 930 °C, indiquée par un changement de la couleur de la poudre de couleur gris foncé à blanc. Le processus de décomposition peut s'écrire:



IV.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de la caractérisation du poly cation par diffraction des rayons X model D8 Advance, effectués à 100 (courbe en rouge) et 1000°C, sont illustrés sur la figure suivante

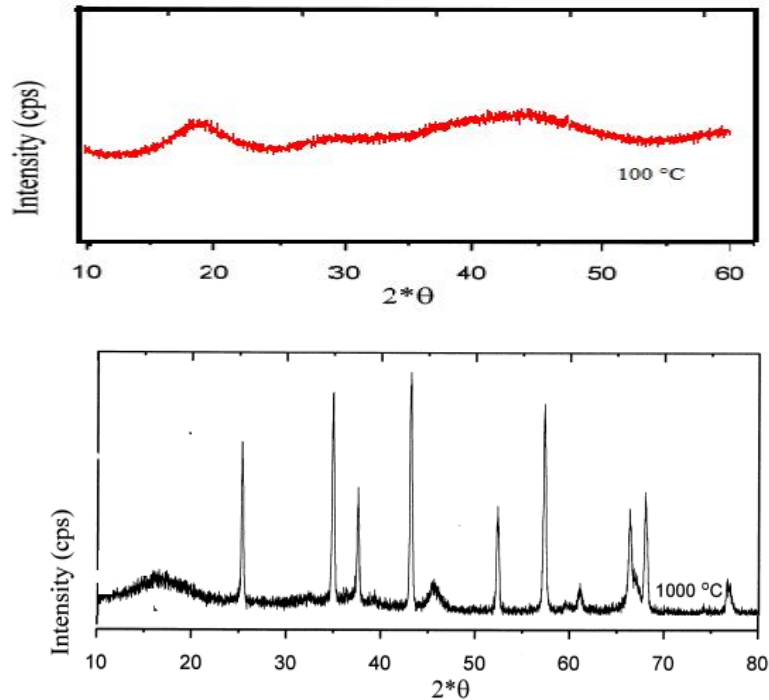


Figure VIII.4: Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'étude de diffraction des rayons X sur la poudre calcinée a montré que Al_{13} polyoxocation a été transféré à $\alpha-Al_2O_3$, après calcination à 1000 ° C pendant 5 heures, ce qui indique que le poly cation Al_{13} est un composé métastable et donc plus réactif et la poudre du poly cation est amorphe et a une forme tétraédrique avec un groupe d'espace cubique [44].

IV.3.4. Détermination de la Surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée par une exploitation BET [58], des isothermes réalisées à l'azote. Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie et biochimie théorique (LCBT) Nancy France L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium, et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77.3°K). Le dégazage sous vide dynamique primaire est effectué à 150°C pendant douze heures. Les quantités d'adsorbats sont amenées à la masse de solide mesurée avant

dégazage. La perte de masse relative sur un échantillon au cours du dégazage est d'environ 4%.

le résultat obtenue de la surface spécifique est : $S_{BET} = 168$ mg/g

VIII.3.5. Caractérisation par adsorption du phénol

VIII.3.5.1. Dispositif expérimental

L'étude en régime statique a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité (voir figure VIII.5), plongé dans un bain thermostaté, et agité. Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur agité de capacité de 1000 ml. L'agitation de ce dernier est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunke IRW 20). Deux plages de vitesses permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45 degrés et de 5 cm de diamètre. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre.

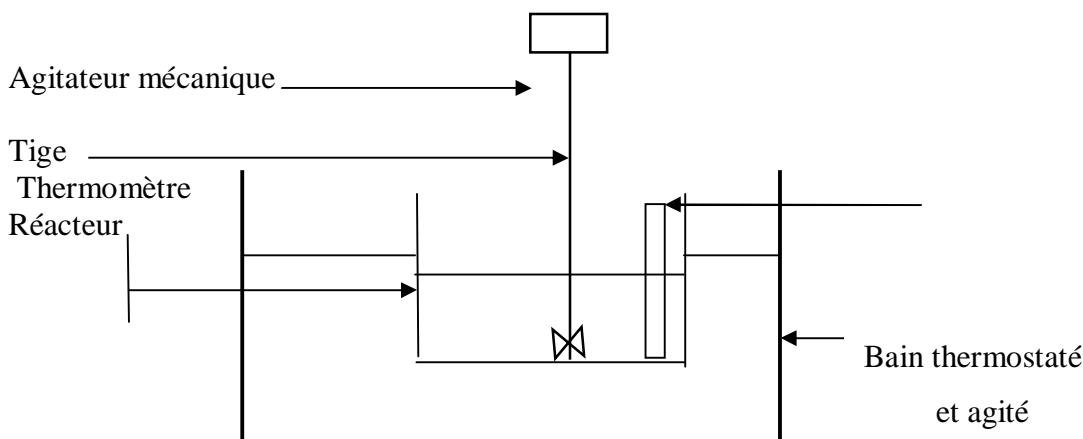


Figure VIII.5 : Réacteur agité et thermostaté.

VIII.4. Adsorption du phénol sur le poly cation Al_{13} , sur le charbon activé de noyaux de dattes et sur le charbon commercial

VIII.4.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du phénol

Toutes les expériences ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit précédemment (Figure VIII.5). Dans le réacteur, est introduit le volume de 1 litre de la solution contaminée par le phénol à une concentration comprise entre 1 et 150 mg/l. Dans une des solutions préparées, un balayage est effectué avec un spectrophotomètre UV-Visible Specord 205, entre 200 et 400 nm afin de déterminer la longueur d'onde (λ_{max}).

La longueur d'onde d'absorption maximale pour le phénol se trouve à 270 nm. L'agitation

est réglée à 200 tr/min et la température maintenue constante (20°C). Enfin, dans chaque solution, nous ajoutons séparément une quantité de 0.1 g d'adsorbant, tout en agitant.

Des prélèvements en fonction du temps sont effectués avec une pipette. Une fois les échantillons prélevés, on les dose à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible Specord 205, jusqu'à l'obtention d'une concentration constante en phénol, indiquant la concentration d'équilibre.

VIII.4.2. Adsorption du phénol sur le poly cation Al₁₃

VIII.4.2.1. Tracé des isothermes d'adsorption

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment (Figure VIII.5) et de la manière suivante : une quantité de 0.2g d'adsorbant est placée dans un bêcher ; ensuite on lui ajoute une solution de 250 ml contenant l'élément à doser (le phénol), dont la concentration est comprise entre 0.5 et 100 mg/l ; le mélange est agité à une vitesse de 200 tr/min. ; la réaction se déroule à température ambiante (≈20 °C).

Lorsque l'équilibre est atteint, un échantillon de la solution surnageante, qui est d'apparence limpide, est prélevé pour être analysé selon le procédé approprié (spectrophotomètre UV).

Cette analyse permet de doser la concentration à l'équilibre, ce qui permet d'évaluer la quantité de l'adsorbat retenue par l'adsorbant.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.2, et montrent que l'isotherme d'adsorption du phénol mesurée à température ambiante est représentée sur la Figure VIII. 6 cette isotherme d'adsorption montre une forme I (Langmuir). La valeur maximale de la capacité d'adsorption à l'équilibre est de 120 (mg g⁻¹) .

La quantité adsorbée sur le poly cation Al₁₃, est donnée par la relation :

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{VIII.1})$$

Où :

C₀ : Concentration initiale de l'élément à doser en (mg/l)

C_e : Concentration de l'élément à doser à l'équilibre dans la solution en (mg/l)

x : masse fixée (mg/l), $x = (C_0 - C_e) V$.

m : masse de l'adsorbant en (g)

x/m : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (l)

L'isotherme d'adsorption de l'élément considéré est obtenue en traçant la quantité adsorbée (x/m) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e : $x/m = f(C_e)$.

Tableau VIII.2. Détermination de la capacité d'adsorption du poly cation Al₁₃

C_0 (mg/l)	m (g)	C_e	$X=C_0-C_e$	X/m
0.5	0.2	0.013	0.48	0.61
1	0.2	0.015	0.98	1.23
2	0.2	0.031	1.96	2.46
5	0.2	0.048	4.95	6.18
10	0.2	0.134	9.86	12.33
20	0.2	0.282	19.71	24.64
30	0.2	0.408	29.59	36.98
50	0.2	0.644	49.35	61.69
70	0.2	0.923	69.07	86.34
80	0.2	1.045	78.95	98.69
90	0.2	1.167	88.83	111.04
95	0.2	2.568	92.43	115.53
100	0.2	4.048	95.95	120

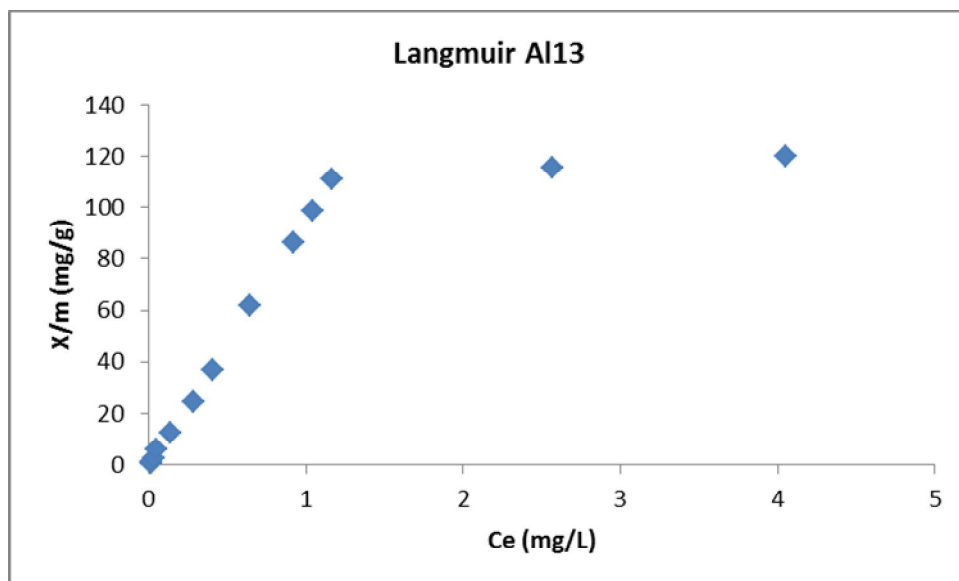


Figure VIII.6: isotherme de Langmuir

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du phénol sur le poly cation, nous avons reproduit les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich. Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes figures VIII. 7

Modèle de Langmuir

La figure- est une droite de forme $Y = AX + B$, où:

$$R^2 = 0.67543 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$A = 18.364$$

$$B = 41.451$$

Sachant que:

$$Y = 18.364X + 165.76$$

$$1 / (X/m)_0 = 41.451 \rightarrow (X/m)_0 = 0.0241 \text{ (mg/g)}$$

Possibilité de rétention du phénol sur le poly cation Al₁₃

$$1 / b(X/m)_0 = 18.364 \rightarrow b = 0.0544$$

Tableau VIII.3. Détermination des isothermes de Freundlich

C ₀ (mg/l)	m (g)	C _e	LnC _e	LnX/m
0.5	0.2	0.013	-4.286	-0.497
1	0.2	0.015	-4.193	0.207
2	0.2	0.031	-3.450	0.900
5	0.2	0.048	-3.019	1.822
10	0.2	0.134	-2.006	2.512
20	0.2	0.282	-1.264	3.204
30	0.2	0.408	-0.895	3.610
50	0.2	0.644	-0.439	4.122
70	0.2	0.923	-0.080	4.458
80	0.2	1.045	0.044	4.592
90	0.2	1.167	0.154	4.709
95	0.2	2.568	0.943	4.749
100	0.2	4.048	1.398	4.786

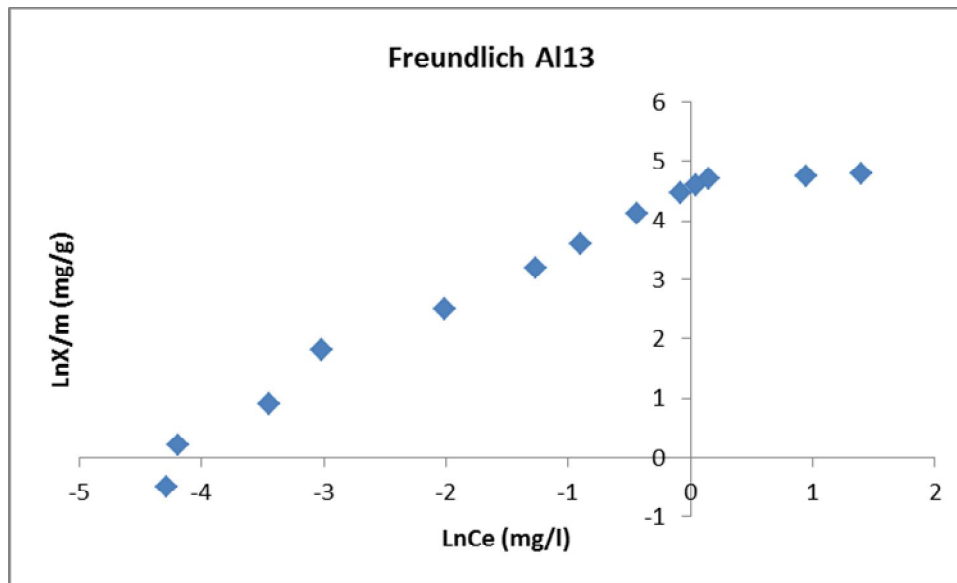


Figure VIII.7: isotherme de Freundlich

Modèle de Freundlich

$R^2 = 0.6332$ (coefficient de corrélation)

$A = 0.6175$

$B = 3.8949$

Sachant que :

$Y = 0.6175X + 3.8949$

$\ln(X/m) = 1/n \cdot \ln Ce + \ln KF$

Donc: $\ln KF = 3.8949 \rightarrow KF = 49.151$

$1/n = 0.6175 \rightarrow n = 1.619$

Certains auteurs [24] utilisent également un paramètre adimensionnel $R_1 = 1 / (1 + bC_0)$ et caractérisant l'aptitude d'un substrat à l'adsorption.

Si C_0 est la concentration initiale du substrat, $R > 1$ impliquera une adsorption défavorable et si $0 < R \leq 1$ une adsorption favorable.

Compte tenu des valeurs de R obtenues, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur le poly cation Al₁₃.

D'après les isothermes obtenus, on a pu constater que ce matériau présente une capacité d'adsorption (120 mg/g) à la température ambiante, ceci est probablement en relation avec la grande surface spécifique de l'adsorbant, cette capacité se trouve augmentée avec l'élévation de la température qui favorise la pénétration des ions à l'intérieur des grains. Le temps d'équilibre d'adsorption est lent (5 heures).

VIII.4.3. Etude de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption

a) - Influence de la masse du poly cation Al_{13} sur le rendement du phénol

L'effet de la masse sur le rendement du phénol a été étudié sur le poly cation Al_{13} . La masse du poly cation est proportionnelle avec le rendement.

Le rendement est calculé par la formule $R \% = (C_0 - C_e).100 / C_0$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci – dessous.

Tableau VIII.4 .Influence de la masse du poly cation Al_{13} sur le rendement du phénol

m Al_{13} (mg)	C_e (mg/l)	R %
0	5	0
5	4.4	12.0
10	3.91	21.80
15	3.38	32.40
20	2.93	41.4
30	2.05	59.0

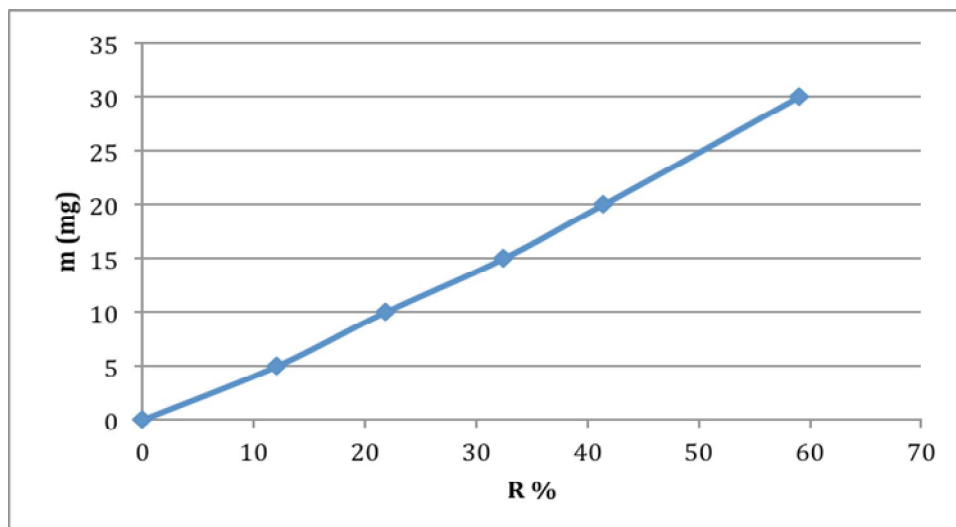


Figure VIII.8: Influence de la masse du poly cation Al_{13} sur le rendement du phénol

Résultats et commentaires

Nous constatons que la rétention du phénol augmente avec la masse du poly cation Al_{13} utilisée et qu'il y'a apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 30 mg/500ml de poly cation Al_{13} .

b) - influence du pH sur le rendement de Al_{13} .

L'effet du pH de la solution sur le rendement a été étudié.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII.6.

Tableau VIII.5 : influence du pH sur le rendement de Al_{13}

pH	C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	R%
4.15	5	0.75	85
5.25	5	1.11	77.8
6.68	5	2.05	59
8.3	5	2.92	41.6

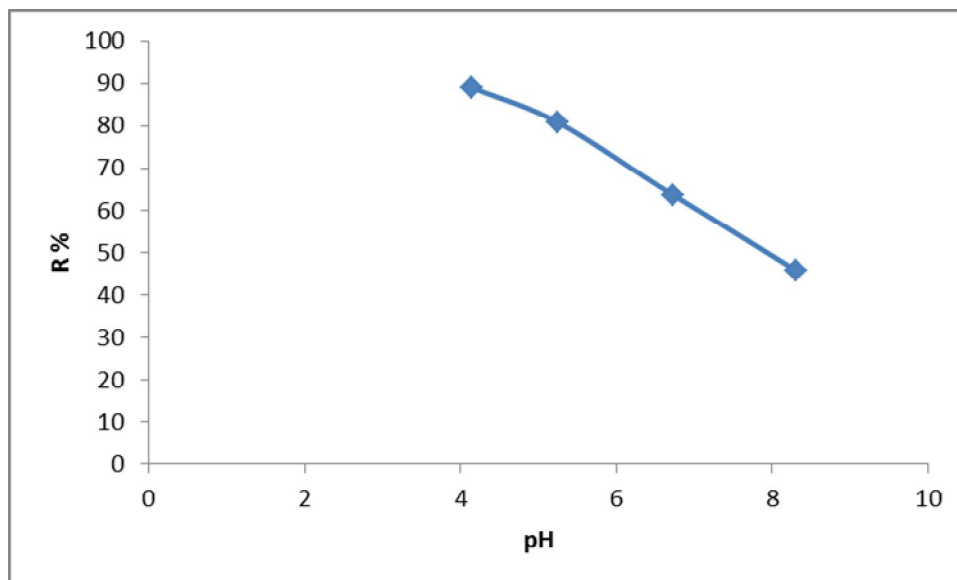


Figure VIII. 9: influence du pH sur le rendement de Al_{13}

Résultats et commentaires

Dans la gamme des pH testés, nous pouvons constater que le rendement d'élimination et de rétention sur le poly cation Al_{13} diminue lorsque le pH augmente. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque les pH sont acides.

Ceci implique que les mécanismes de fixation sont différents selon la structure du composé du poly cation Al_{13} et notamment leur dépendance du pH.

c) - Cinétique des réactions d'adsorption

Pour étudier la cinétique de la réaction, 30mg de poly cation Al₁₃ et 500 ml de la solution contaminée par le phénol (5mg/l), sont introduit dans le réacteur à une vitesse d'agitation de 200 tr/min. Des prélèvements, effectués au cours du temps, permettent de suivre l'évolution de la teneur en phénol.

Les courbes exprimant la cinétique de la fixation du phénol sur le poly cation Al₁₃ montrent qu'au bout de 4 heures, l'équilibre est atteint.

Tableau VIII.6: Variation des rendements d'élimination du phénol en fonction du temps

t (min)	0	5	15	30	45	60	120	180	240	300	360
Ct(mg/l)	5	4.65	4.4	4.29	4.17	3.92	3.18	2.61	2.19	2.05	2.05
Rendement%	0	7	12	14.2	16.6	21.6	36.4	47.8	56.2	59	59
Ct/C ₀		0.93	0.88	0.858	0.834	0.784	0.636	0.522	0.438	0.41	0.41

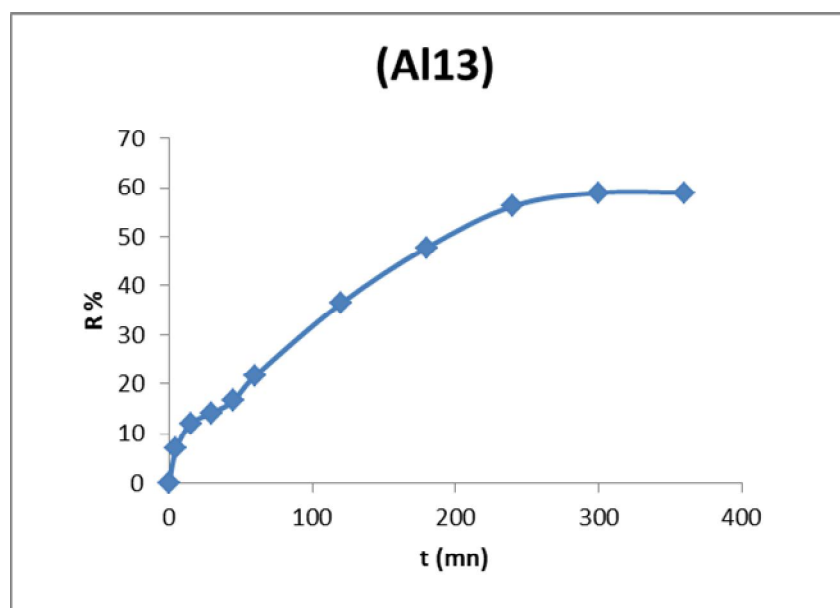


Figure VIII.10: Variation des rendements d'élimination du phénol en fonction du temps

VIII.4.4. Adsorption du phénol, sur le charbon activé de noyaux de dattes (CAND)

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment (Figure VIII.5). une quantité de 5 mg de CAND est placée dans un bêcher ; ensuite on lui ajoute 250 ml d'une solution contenant le phénol, dont la concentration est comprise entre 0.5 et 100 mg/l ; après agitation (200 tr/min), une fois l'équilibre atteint, un échantillon de la solution surnageant, est prélevé pour être analysé selon le procédé

approprié (spectrophotomètre UV). La réaction se déroule à température ambiante (≈ 20 °C).

Le tableau VIII.8 et la figure VIII.11 présentent les résultats de la variation de la concentration de la solution en phénol en fonction du temps pour une concentration initiale de 5 mg.

Tableau VIII.7. : Temps d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes.

t (min)	0	2	5	8	11	14	20
C_t (mg/l)	5	0.1597	0.0359	0.0254	0.0165	0.0164	0.0161

Ces résultats montrent que, la concentration en phénol diminue en fonction du temps et se stabilise après 11 minutes.

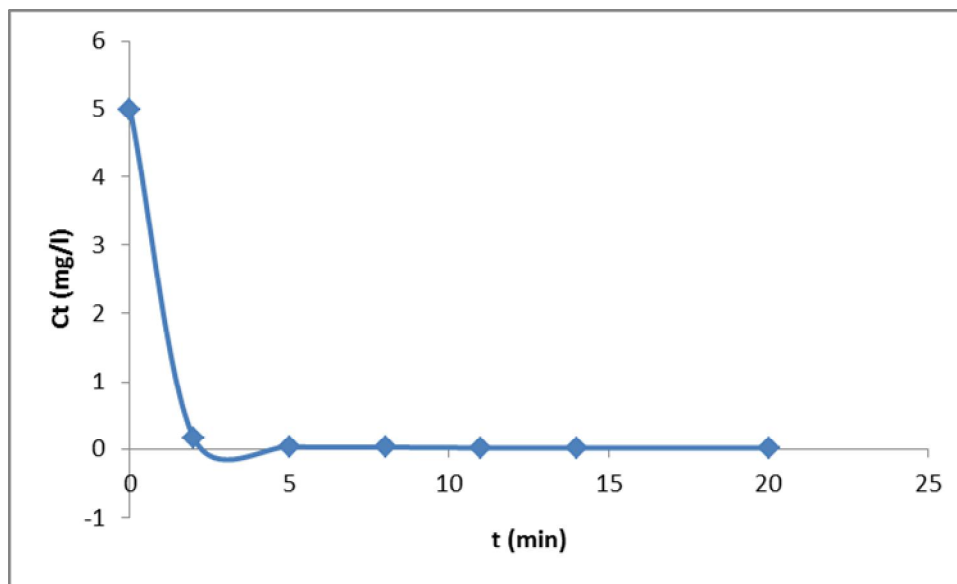


Figure VIII.11 : Temps d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes pour $C_0 = 5$ mg/l.

VIII.4.5 Tracé des isothermes d'adsorption.

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuses et les solides. Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de phénol sur la quantité

adsorbée (mg./g) par le charbon activé à base de noyaux de dattes préparés, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (0.5 – 100 ppm).

Les isothermes d'adsorption du phénol mesurées à température ambiante sont représentées sur les tableaux VIII.9 et VIII.10 et illustrés sur les figures VIII.12 et VIII.13.

Tableau VIII. 8 : Variation de la capacité d'adsorption du charbon de noyaux de dattes en fonction de la concentration à l'équilibre pour le phénol.

C_0 (mg/l)	m (g)	C_t (mg/l)	$1 / C_t$	(x/m) (mg/g)
0.5	0.1009	0.0062	161.29	1.2234
1	0.1009	0.0068	147.05	2.4608
2	0.1029	0.0143	69.93	4.8243
5	0.1019	0.022	45.45	12.212
10	0.1089	0.0606	16.50	22.817
20	0.1033	0.1273	7.85	48.094
30	0.1046	0.184	5.43	71.261
50	0.1079	0.2905	3.44	115.17
70	0.1054	0.416	2.40	165.04
80	0.1035	0.471	2.12	192.09
90	0.1078	0.5262	1.90	207.49
95	0.1012	1.1573	0.86	231.82
100	0.1016	1.8245	0.54	241.57

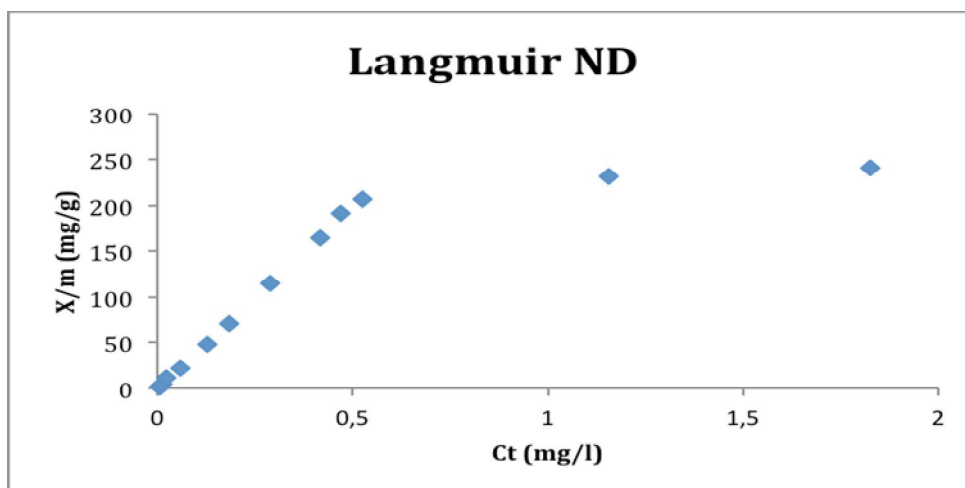


Figure VIII.12 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes.

Tableau VIII. 9 : Détermination des isothermes de Freundlich

C_0 (mg/l)	m (g)	C_t (mg/l)	x/m (mg/g)	LnCt	LnX/m
0.5	0.1009	0.0062	1.2234	-5.083	0.201
1	0.1009	0.0068	2.4608	-4.991	0.9
2	0.1029	0.0143	4.8243	-4.247	1.573
5	0.1019	0.022	12.212	-3.817	2.502
10	0.1089	0.0606	22.817	-2.803	3.127
20	0.1033	0.1273	48.094	-2.061	3.873
30	0.1046	0.184	71.261	-1.693	4.266
50	0.1079	0.2905	115.17	-1.236	4.746
70	0.1054	0.416	165.04	-0.877	5.106
80	0.1035	0.471	192.09	-0.753	5.258
90	0.1078	0.5262	207.49	-0.642	5.335
95	0.1012	1.1573	231.82	0.146	5.445
100	0.1016	1.8245	241.57	0.601	5.487

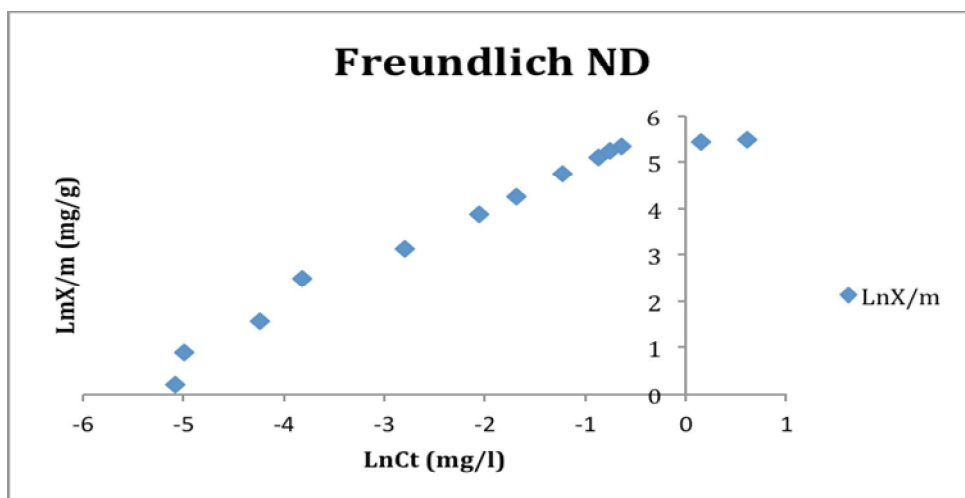


Figure VIII.13 : Isotherme d'adsorption de Freundlich du phénol sur le charbon activé de noyaux de dattes

Résultats et commentaires

A partir des courbes des figures VIII.12, et VIII.13. Il apparaît que ces courbes sont des isothermes de type I. De même, il est possible de constater que la capacité d'adsorption du charbon activé de noyaux de dattes vis-à-vis du phénol est élevée; elle est égale à 241.57 (mg/g).

Modèle de Langmuir

La figure- est une droite de forme $Y = AX + B$, où:

$$R^2 = 0.71047 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$A = 148.24$$

$$B = 43.008$$

Sachant que:

$$Y = 148.24X + 43.008$$

$$1/(X/m)_0 = 43.008 \rightarrow (X/m)_0 = 0.0232 \text{ (mg/g)}$$

Possibilité de rétention du phénol sur le poly cation Al₁₃

$$1/b(X/m)_0 = 148.24 \rightarrow b = 0.00674$$

Modèle de Freundlich

$$R^2 = 0.95852 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$A = 0.9465$$

$$B = 5.6777$$

Sachant que :

$$Y = 0.9465X + 5.6777$$

$$\ln(X/m) = 1/n \cdot \ln C_e + \ln KF$$

$$\text{Donc: } \ln KF = 5.6777 \rightarrow KF = 292.276$$

$$1/n = 0.9465 \rightarrow n = 1.05652$$

VIII.4.6. Adsorption du phénol, sur le charbon activé commercial NORIT

Les essais sont réalisés dans les conditions opératoires suivantes : concentration des solutions en phénol de 5 (mg/l), masse de 1g de charbon activé NORIT, 250 ml de solution contaminée par le phénol à extraire, et vitesse d'agitation de 200 (tr/min). La réaction d'adsorption se déroule à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$).

Les résultats de la variation de la concentration du phénol en fonction du temps sont reportés dans le tableau VIII.11 et illustrés sur la figure VIII.14.:

Tableau VIII.10. Variation de la concentration du phénol en fonction du temps

t (min)	0	1	2	3	5	8	15
C _t (mg/l)	5	3.225	2.552	1.772	1.775	1.771	1.762

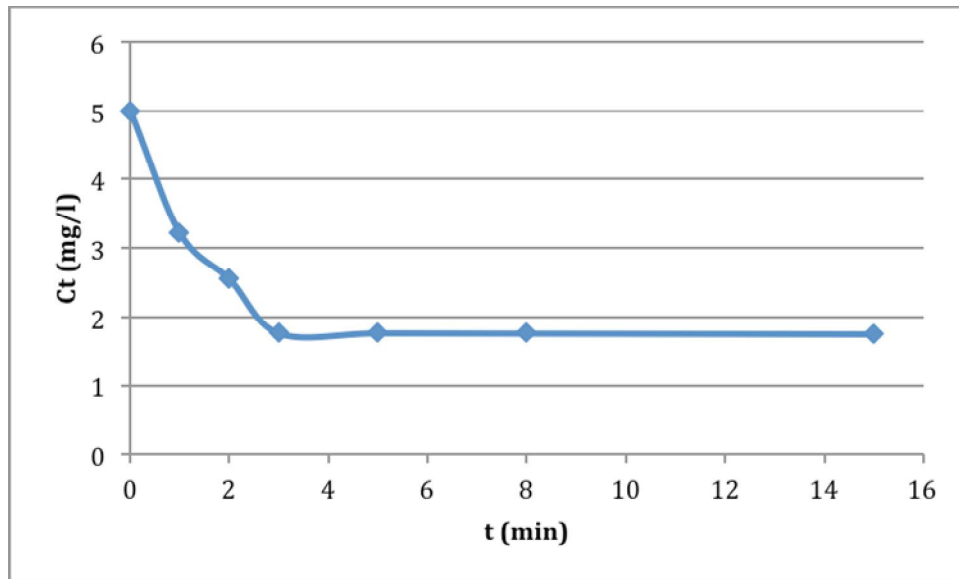


Figure VIII.14 : Temps d'équilibre d'adsorption du phénol sur le charbon activé commercial « NORIT » pour C₀=5 mg/l.

Résultats et commentaires

Ces résultats indiquent que la cinétique d'adsorption du phénol est une cinétique très rapide. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 3 minutes.

La courbe de la figure VIII.14 est une courbe décroissante qui se termine par un palier. Le palier indique que l'équilibre d'adsorption a été atteint.

VIII.4.7. Tracé des isothermes d'adsorption.

Les expériences ont été menées dans le même dispositif expérimental décrit précédemment (Figure VIII.5), une quantité de 0.1g de charbon commercial Norit est introduite dans 250 ml d'une solution contenant le phénol, Lorsque l'équilibre est atteint, un échantillon est prélevé pour être analysé selon le procédé approprié.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux VIII.12, VIII.13 et illustrés sur les Figures VIII.15 et VIII.16 ces isothermes d'adsorption montrent une forme I (Langmuir et Freundlich).

Tableau VIII.11. Variation de la capacité d'adsorption du charbon « NORIT » en fonction de la concentration à l'équilibre

C₀ (mg/l)	m (g)	Ce(mg/l)	X = C₀ - Ce	X/m(mg/g)
0.5	0.1	0.003	0.497	1.242
1	0.1	0.0041	0.9959	2.489
2	0.1	0.0175	1.9825	4.956
5	0.1	0.031	4.969	12.42
10	0.1	0.078	9.922	24.80
20	0.1	0.113	19.887	49.71
30	0.1	0.133	29.867	74.66
50	0.1	0.215	49.785	124.46
70	0.1	0.332	69.668	174.17
80	0.1	0.528	79.472	198.68
90	0.1	0.699	89.301	223.25
95	0.1	1.185	93.815	234.53
100	0.1	1.416	98.584	246.46

La courbe représentant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du phénol à l'équilibre est présentée sur la figure VIII.15.

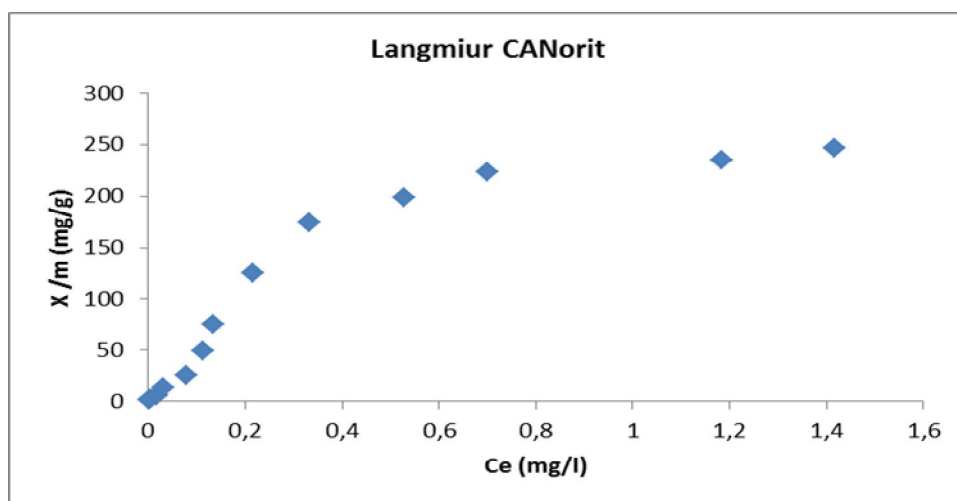


Figure VIII.15 : Isothermes d'adsorption Langmuir sur le charbon activé commercial « NORIT ».

Résultats et commentaires

Cette courbe est une isotherme de type I. De même, il est possible de constater que la capacité d'adsorption du charbon commercial NORIT vis-à-vis du phénol est égale à 246.46 (mg/g).

Tableau VIII.12. Détermination des isothermes de Freundlich

C ₀ (mg/l)	m (g)	Ce(mg/l)	X/m	LnCe	LnX/m
0.5	0.1	0.003	1.24	-5.809	0.217
1	0.1	0.0041	2.48	-5.496	0.912
2	0.1	0.0175	4.95	-4.045	1.6006
5	0.1	0.031	12.42	-3.473	2.519
10	0.1	0.078	24.8	-2.551	3.211
20	0.1	0.113	49.71	-2.180	3.906
30	0.1	0.133	74.66	-2.017	4.313
50	0.1	0.215	124.46	-1.537	4.824
70	0.1	0.332	174.17	-1.102	5.160
80	0.1	0.528	198.68	-0.638	5.291
90	0.1	0.699	223.25	-0.358	5.408
95	0.1	1.185	234.53	0.169	5.457
100	0.1	1.416	246.46	0.347	5.507

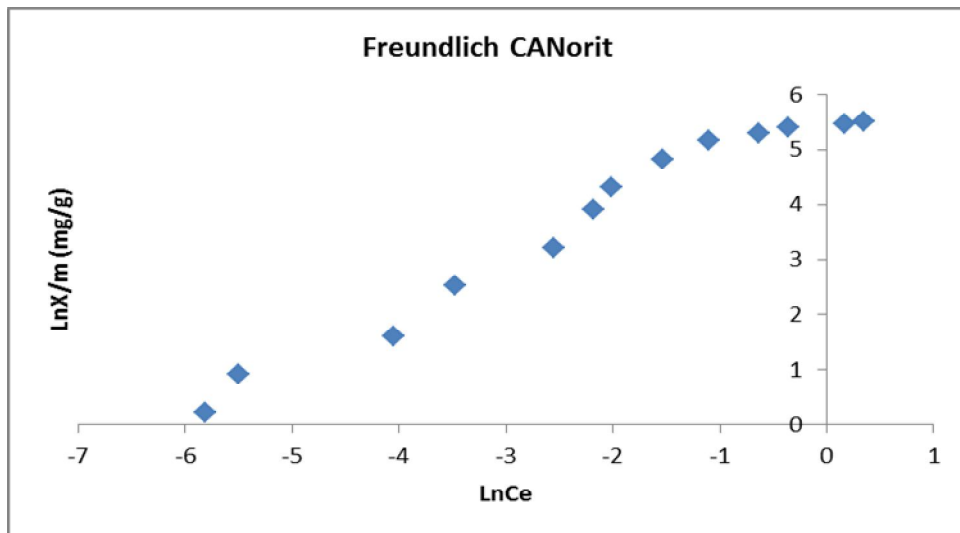


Figure VIII.16: isotherme de Freundlich

Modèle de Langmuir

La figure- est une droite de forme $Y = AX + B$, où:

$$R^2 = 0.77523 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$A = 47.077$$

$$B = 9.0698$$

Sachant que:

$$Y = 47.077X + 9.0698$$

$$1/(X/m)_0 = 9.0698 \rightarrow (X/m)_0 = 0.1102 \text{ (mg/g)}$$

Possibilité de rétention du phénol sur le poly cation Al₁₃

$$1/b(X/m)_0 = 47.077 \rightarrow b = -0.0212$$

Modèle de Freundlich

$$R^2 = 0.71726 \text{ (coefficient de corrélation)}$$

$$A = 1.0483$$

$$B = 3.8646$$

Sachant que :

$$Y = 1.0483X + 3.8646$$

$$\ln(X/m) = 1/n \cdot \ln C_e + \ln KF$$

$$\text{Donc: } \ln KF = 3.8646 \rightarrow KF = 47.684$$

$$1/n = 1.0483 \rightarrow n = 0.9539$$

VIII.5. Comparaison des capacités d'adsorption du phénol sur le poly cation Al₁₃, le charbon activé de noyaux de dattes et sur le charbon commercial Norit

Le tableau VIII.14, regroupe les capacités d'adsorption du poly cation Al₁₃, du charbon activé à base de noyaux de dattes et du charbon actif commercial Norit et les capacités d'adsorption de ces adsorbants vis-à-vis du phénol ; la surface BET a été faite au laboratoire de biologie et chimie théorique (LBCT) de Nancy par un appareil BET

Tableau VIII. 13: Comparaison des capacités d'adsorption du poly cation Al₁₃, du charbon activé de noyaux de dattes et du charbon activé commercial vis-à-vis du phénol.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	x/m (mg/g)
Le poly cation Al ₁₃	168	120
Charbon commerciale, type Norit[45].	1350	246.46
Charbon activé de noyaux de dattes [44].	1467	241,57

La comparaison des résultats d'adsorption du phénol sur le poly cation Al_{13} , le charbon activé de noyaux de dattes et sur des charbons commercial Norit montre que les capacités d'adsorption des composés phénoliques sont meilleures avec le charbon actif commercial Norit et les charbons activés de noyaux de dattes préparés au laboratoire par rapport au poly cation Al_{13} . Ce résultat s'explique par les propriétés structurales et poreuses accrues de ces charbons.

En résumé le poly cation Al_{13} , est un assez bon adsorbant pour l'élimination du phénol en solution aqueuse.

VIII.6. Conclusion

Ce chapitre rapporte un certain nombre de données d'adsorption pour le phénol en phase aqueuse en réacteur discontinu sur le poly cation Al_{13} , le charbon activé à base de noyaux de dattes et le charbon actif commercial Norit.

L'étude de l'équilibre d'adsorption pour chaque élément a montré que le phénol s'adsorbe lentement (5heures) pour le poly cation Al_{13} , et très rapidement pour le charbon actif commercial Norit (3minutes) et le charbon activé à base de noyaux de dattes (11 minutes). En effet, les temps d'équilibres obtenus sont courts pour les deux charbons, ce qui favorise l'utilisation de ce procédé pour l'élimination de ces molécules. Et un peu lent pour le poly cation Al_{13} .

Les isothermes d'adsorption établies pour les éléments étudiés correspondent à des isothermes de type I.

La capacité maximale d'adsorption diffère d'un élément à un autre; mais reste assez importante ; elle est, respectivement, pour le poly cation Al_{13} , le charbon activé à base de noyaux de dattes et le charbon commercial Norit est de 120, 246.46 et 241.57 (mg/g).

Références bibliographiques

- [1] E. Molis, F. Thomas, J.Y. Bottero, O. Barres, A. Masion, Langmuir 12 (1996) 3195.
- [2] C.C. Perry, K.L. Shafran, J. Inorg. Biochem. 87 (2001) 115.
- [3] Fiche technique du fournisseur « NORIT AZO/09 -00 », granular activated carbon.
- [4] Ayral C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. These de l'INP Toulouse (France).
- Creanga C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). These de l'INP Toulouse (France).
- [5] Suwanprasop S. (2005). I-Aromatisation de n-hexane et d'essence sur zeolithe ZSM-5. II-Oxydation catalytique en voie humide du phenol sur charbon actif. Thèse de l'INP Toulouse (France).
- [6] O.M.S. (1990). Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève.
- [7] Décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet (1993). Réglementant les rejets effluents liquides industriels.
- [8] Hansch C, Leo A, Hoekman D. 1995. Exploring QSAR. Hydrophobic, electronic, and steric constants. ACS Professional Reference Book. Washington, DC: American Chemical Society.
- [9] Handbook of Chemistry and Physics. 1974. 55th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [10] V. Fierro, V. Torne-Fernandez, D. Montane, A. Celzard, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, Microporous and Mesoporous Materials, (2007).
- [11] A.C. Fournier, K.L. Shafran, C.C. Perry, Anal. Chim. Acta 607 (2008) 61.
- [12] H. Zhonghua, M.P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 11–18.
- [13] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, S. Gaspard, Adsorption studies of methylene blue, phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, Journal of Hazardous Materials (2008) 1-40.
- [14] Banat Fawzi, Sameer Al-Asheh, Leema AL-Makhdmeh, Utilization of raw and activated date pits for the removal of phenol from aqueous solutions, Chemical Engineering Technology 27 (1) (2004) 80-86.
- [15] ARIA AMIRBAHMAN Kinetics and mechanism of ligand-promoted decomposition

- of the Keggin Al₁₃ polymer *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 5, pp. 911–919, 2000
- [16] Y.-F. Lin, D.-J. Lee / *Separation and Purification Technology* 75 (2010) 218–221
- [17] J.W. Akitt, N.N. Greenwood, B.L. Khandelwal, G.D. Lester, *J. Chem. Faraday Trans. Soc. I* 81 (1986) 1923.
- [18] J. Roswell, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3777.
- [19] K.L. Shafran, O. Deschaume, C.C. Perry, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3415.
- [20] Z.Y. Chen, B. Fan, X.J. Peng, Z.G. Zhang, J.H. Fan, Z.K. Luan, *Chemosphere* 64 (2006) 912.
- [21] L. Allouche, C. Huguenard, F. Taulelle *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1525±1531
- [22] M.Q. Yan, D.S. Wang, J.H. Qu, W.J. He, C.W.K. Chow, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 482.
- [23] J.L. Lin, C.P. Huang, C.J.M. Chin, J.R. Pan, *Water Res.* 43 (2009) 4285.
- [24] J.L. Lin, C.J.M. Chin, C.P. Huang, J.R. Pan, D.S. Wang, *Water Res.* 42 (2008) 4281.
- [25] H. Zhao, C.Z. Hu, H.J. Liu, X. Zhao, J.H. Qu, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5752.
- [26] G.G. Liu, J.H. Qu, H.G. Tang, *Water Res.* 33 (1999) 807.
- [27] D.S. Wang, W. Sun, Y. Xu, H.X. Tang, J. Gregory, *Colloids Surf. A* 243 (1994) 1.
- [28] T. Xu, D.S. Wang, H. Liu, Y.Q. Lu, H.X. Tang, *Colloids Surf. A* 231 (2003) 1.
- [29] B.Y. Shi, G.H. Li, D.S. Wang, H.X. Tang, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 88.
- [30] D.S. Wang, H.X. Tang, J. Gregory, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1815.
- [31] C.H. Feng, H.X. Tang, D.S. Wang, *Colloid Surf. A* 305 (2007) 76.
- [32] C.Q. Ye, D.S. Wang, B.Y. Shi, X.P. Ge, J.H. Qu, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 41 (2007) 257.
- [33] H.Z. Zhao, Z.K. Luan, Y.B. Su, S.G. Wang, *Chem. J. Chin. Univ.* 23 (2002) 754.
- [34] G. Gao, Y. Chu, Q. Yue, Y. Wang, *J. Environ. Sci. China* 21 (2009) 18.
- [35] A. Sarpola, V. Hietapelto, J. Jalonen, J. Jokela, R.S. Laitinen, *J. Mass Spectrom.* 39 (2004) 423.
- [36] A.T. Sarpola, V.K. Hietapelto, J.E. Jalonen, J. Jokela, J.H. Rämö, *Int. J. Environ.*

- Anal.Chem. 86 (2006) 1007.
- [37] T. Urabe, M. Tanaka, S. Kumakura, T. Tsugoshi, J. Mass Spectrom.42 (2007) 591.
- [38] H. Zhao, H.J. Liu, J.H. Qu, J. Colloid Interface Sci. 30 (2009) 105.
- [39] Z.Y. Chen, Z.K. Luan, Z.P. Jia, B.S. Li, J. Mater. Sci. 44 (2009) 3098.
- [40] C. BOUCHELTA Thèse de doctorat 2009, Traitement des eaux et métaux lourds élaboration d'un nouveau matériau adsorbant,.
- [41] Jr-Lin Lina, ChihpinHuanga,* , Ching-Ju M. Chinb, Jill R. Panc, The origin of Al(OH)₃-rich and Al₁₃-aggregate floccscomposition in PACl coagulation
- [42] Anderson, Mercedes Mun~oz a, Carmen I. Cabello a,* , Irma L. Botto b, GiulianoMinelli c, Mickael Capron d, Carole Lamonier d, Edmond Payen d. Journal of Molecular Structure 841 (2007) 96–103. Synthesis and spectroscopic ²⁷Al NMR and Raman characterizationof new materials based on the assembly of .[AlO₄Al₁₂.OH.₂₄.H₂O.₁₂]⁷⁺
- [43] C. Bouchelta, Etude de l'adsorption des métaux Hg²⁺, cu²⁺, zn²⁺, Fe³⁺, cr⁶⁺ sur charbon actif en grain, mémoire de magister, université Badji Mokhtar ANNABA (2003).
- [44]F. Edline, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition CEBEDOC EDITEUR 2éme édition, LIEGE, (1992), p. 251 à 271.
- [45] Appareil BET, laboratoire de Nancy France
- [46] A. Schutz, W.E.E. Stone, G. Poncelet, J.J. Fripiat, Clays Clay Miner. 35 (1987) 251. (Structure Al₁₃)
- [47] A. Schutz, W.E.E. Stone, G. Poncelet, J.J. Fripiat, Clays Clay Miner. 35 (1987) 251.
- [48] Johansson, G., 1960.On the crystal structures of some basicaluminumsalts.Acta Chem. Scand 14, 771–773.
- [49] Ralf Burgert, HansgeorgSchn_ckel,*Matthias Olzmann, and Kit H. Bowen, Jr. The Chlorination of the [Al₁₃]-Cluster and the Stepwise Formation of ItsIntermediateProducts,[Al₁₁]-, [Al₉]-, and [Al₇]-:A Model Reaction forthe Oxidation of Metals?*** Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1476 –1479
- [50] B.K. RaoAtomic clusters— a possible source for novelmaterials,Materials Science and Engineering A304–306 (2001) 211–214
- [51] Katz, A., Bentur, A., Kovler, K., 2007. A novel system for in-situobservations of earlyhydrationreactions in wet conditions inconventional SEM. CementConcr. Res. 37, 32–37.
- [52] M. Wang and M. Muhammed, Novel synthesis of al₁₃-cluster based

Alumina materials

[53] H. Maiza (200), Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.

[54] V. Boonamnuyvitaya, C. Chaiya, W Tanthapanichakoon, The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue, J. Chem. Eng. Japan vol. 37, No. 12, p. 1504-1512, 2004.

[55] P. Soo-Jin, J. Woo-Young , Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor, Journal of Colloid and Interface Science vol. 250, p.93–98, 2002.

[56] T. Wimonrat, S. Manop, H. Phunsiri, C. Saksit, R. Chalerm, Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties, Chemical Engineering Research and Design, p.549- 555, 2010.

[57] M. Wang and M. Muhammed, Nano Structured Materials Vol 11. N°8 pp 1219-1229. 1999, Novel synthesis of Al_{13} -cluster based alumina materials

Conclusion générale

A travers cette étude, nous sommes arrivés à la conclusion que les phases de clarification des eaux de la station de traitement de la ville de Skikda peuvent être améliorées comme cela a été démontré dans les différents essais expérimentaux.

Le jar test effectué par le sulfate d'alumine, dans les mêmes conditions qu'en station, a permis d'améliorer les étapes de clarification pour les paramètres turbidité (75.67%) et matière organique (59.82%), contre respectivement une moyenne de 54.46% dans l'élimination de la turbidité et une moyenne de 38.88% dans l'élimination de la matière organique en station.

Nos essais ont montré que ce poly cation permet de réduire la pollution (matière organique 59.28%, matières en suspensions et turbidité 93.27%), mais également, il permet un gain massique 27.68 mg/l de sulfate d'alumine.

Les résultats des essais de Jar-test obtenus, montrent que la dose optimale de sulfate d'alumine est de 30mg/l, correspondant à $1,01 \times 10^{-4}$ moles d'atome d'aluminium par litre (Al/l). Par contre dans le cas de la solution du poly cation Al_{13} , la dose optimale est de $0,5 \times 10^{-4}$ moles d'atome d'Al/l. Le gain ainsi obtenu par l'utilisation de la solution de Al_{13} est de $0,51 \times 10^{-4}$ mole d'atome d'Al/l, correspondant à une économie de 15.15 mg de SA/l.

Les résultats obtenus montrent que le poly cation Al_{13} permet un gain en aluminium variant de 50.5 % à 55.4 % pour les deux essais par rapport au sulfate d'alumine.

Le rendement d'élimination de la turbidité et de la matière organique est meilleur par l'emploi de Al_{13} par rapport au sulfate d'alumine. Ces résultats sont aussi confirmés par les travaux de F.Fiessinger et J.L.Bersillon et B. Maghzili.

Pour confirmés ces résultats, des essais d'adsorption d'un composé organique le phénol sur le nano polymère Al_{13} préparé dans les conditions optimales ont été réalisés en mode statique, sur le charbon activé de noyaux de dattes ainsi que sur le charbon actif commercial Norit. Ces essais nous ont permis de constater que l'adsorption de ces éléments à une cinétique très rapide, puisque le temps d'équilibre est de 3minutes pour le charbon actif commercial Norit,

Conclusion générale

de 11 minutes, pour le charbon activé de noyaux de dattes et une cinétique lente pour le poly cation Al_{13} , elle est de 5 heures.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L. La capacité maximale d'adsorption du phénol est importante pour les éléments étudiés, elle est pour le poly cation Al_{13} égale à 120 mg/g, pour le charbon activé de noyaux de dattes est 241.57 (mg/g) et pour le charbon actif commercial Norit est 246,46 (mg/g). La comparaison des capacités d'adsorption sur ces adsorbants montre qu'elles sont bien meilleures.

Ces résultats prouvent et confirment l'efficacité du poly cation Al_{13} et du charbon activé de noyaux de dattes préparés et confirme ainsi, la possibilité de valorisation de poly cation Al_{13} et de ce déchet végétale pour la préparation d'un charbon activé.

Ces adsorbants demeurent des adsorbants très efficaces dans l'élimination des matières organiques.

A travers notre recherche sur les différentes études menée sur la clarification de l'eau potable et plus particulièrement sur les différents coagulants utilisés dans la potabilisation de l'eau, il ressort que l'utilisation du nano polymère Al_{13} comme coagulant (Al_{13} liquide) et adsorbant (Al_{13} solide) peut répondre à cette inquiétude.

Grace aux procédés élaborés de la fabrication des flocculant d'aluminium polymérisés, leur utilisation présente une grande garantie de qualité en matière de contenu en éléments traces. L'emploi de ces flocculant permet aussi d'éviter une accumulation d'ion sulfate. La forme hautement concentrée des produits diminue les couts.

Résumé

L'industrie de l'eau est sous une pression croissante pour produire une eau potable d'une plus grande qualité. Avant de s'intéresser à la station dans son ensemble, il est apparu que l'unité de coagulation floculation était une étape clé dans la production de l'eau potable. Elle permet d'éliminer les particules colloïdales qui sont des sources de contamination.

Le but principal de cette étude porte en premier eu sur l'amélioration de la qualité de l'eau potable de la station de traitement Hamadi Krouma de Skikda en contrôlant le suivi des paramètres physico - chimiques. Et l'utilisation de différents coagulants et adjuvants pour améliorer la clarification de l'eau.

En seconde étape notre travail est consacré à l'utilisation d'un nano polymère à base de sel d'aluminium le poly cation Al_{13} liquide qui est réputé d'être un floculant plus efficace par rapport aux autres coagulants dans certaines applications.

La troisième partie de notre travail est consacrée à l'utilisation de différents adjuvants préparé au laboratoire (le poly cation Al_{13} solide, le charbon activé à base de noyaux de datte), la bentonite de Mostaganem et le charbon actif commercial en grain pour étudier le phénomène d'adsorption du phénol et du fer.

Mots clés : Eaux potable, Traitement, Clarification, Poly cation Al_{13} , Adsorption.

الخلاصة

إن محطات معالجة المياه من أجل إنتاج ماء شروب ذو نوعية جيدة يتعرض لضغوطات متزايدة.

و قبل النظر أو الإهتمام بمحطة معالجة المياه لحمادي كرومة ككل، يبدو أن وحدة التكميب و التكتل تعد مرحلة هامة و أساسية في إنتاج الماء الشروب حيث تسمح بإزالة الجسيمات الغروية التي تعد مصدر للتلوث.

إن الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو أولاً تحسين نوعية الماء الشروب لمحطة معالجة المياه لحمادي كرومة بسكيدة مع مراقبة و متابعة المعايير الفيزيو كيميائية. وكذلك إستخدام مختلف مواد التخثر لتحسين تصفية المياه.

المرحلة الثانية لهذه الدراسة خصصت لإستخدام "نانو بوليمر"، المكون الرئيسي له هو ملح الألمنيوم متعدد الشُحُنات Al_{13} السائل، الذي يعد أكثر نجاعة مقارنة بالتخثرات الأخرى في بعض التطبيقات.

الجزء الثالث لهذه الدراسة خُصص لإستخدام مختلف المواد المساعدة التي تم تحضيرها في المخبر (متعدد الشُحُنات Al_{13} الصلب، الفحم المنشط المكون من نواة التمر، بنتونيت مستغانم وحببيبات الفحم المنشط التجاري) لدراسة ظاهرة إمتزاز الفينول و الحديد.

Abstract

The water industry is under increasing pressure to produce a higher drinking water quality. Before looking at the station as a whole, it appeared that the coagulation flocculation unit was a key step in the production of drinking water. It eliminates the colloidal particles which are sources of contamination.

The main purpose of this study focuses primarily on improving the quality of drinking treatment station Hamadi Krouma Skikda controlling monitoring physico - chemical parameters. And the use of coagulant and various adjuvant to improve the clarification of the water.

In the second stage our work is devoted to the use of a nano based polymer salt of poly cation Al_{13} liquid aluminum that is deemed to be a more effective flocculant compared to other coagulants in some applications.

The third part of our work is devoted to the use of different adjuvants prepared in the laboratory (poly cation Al_{13} solid, coal-based activated nuclei date), Mostaganem bentonite and commercial granular activated carbon to study the phenomenon of phenol and iron adsorption

Key words: Drinking Water, treatment, clarification; coagulation, flocculation, poly cation Al_{13} , adsorption