

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT

en SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**POTABILISATION DES EAUX :
BIOPROCEDE D'ELIMINATION DES POLLUANTS**

Présentée par : M^{elle} HARFOUCHI Hayat

Soutenue publiquement le 01 /06 /2016 devant le jury composé de

Président	Mr Abdelmalek Chergui	Professeur, ENP
Directrice de thèse	Mme Amina Hellal	Professeur, ENP
Examineurs	Mme Chahrazed Boutekedjiret Mme Nadia Lardjane Mr Abdelkader Namane	Professeur, ENP MCA, Univ. Tizi Ouzou MCA, ENP
Invitée	Mme Dalila Hank	MCB, ENSA

2016

ملخص:

عمل هذه الأطروحة يركز على تحسين عملية تخثر المواد العضوية الطبيعية من المياه السطحية المعدة للاستهلاك البشري، وذلك باستخدام مادة بيولوجية : مسحوق حراشف السمك "مقلدة الدنيس" مستخدمة لتحسين عملية التخثر بتركيز منخفض من سولفات الالومنيوم. فعالية تخثر المواد العضوية الطبيعية تعتمد على الكثير من العوامل: معدل وطبيعة المواد العضوية، طبيعة وجرعة المخثر ودرجة حموضة الوسط ... وقد استخدمت المنهجية التجريبية لتحسين عملية التخثر من أجل القضاء على المواد الدبالية من المياه. بتطبيق الشروط المثلى لإزالة المواد العضوية الطبيعية، خاصة في شكل مواد دبالية، الموجودة في مياه السدود : عين زادة و غريب، وقد أظهرت النتائج أن استخدام مسحوق حراشف السمك كمساعد مخثر خلال مرحلة التخثر قد أدت إلى تحسن كبير في مردود القضاء على المواد العضوية باستخدام جرعة منخفضة من سولفات الالومنيوم . ويتأثر القضاء على هذه المواد بوجود وتنوع المواد المعدنية.

كلمات البحث: التخثر، مساعد مخثر، المواد الدبالية، مسحوق حراشف سمك مثقلة الدنيس، المنهجية التجريبية ،مياه السدود، المواد العضوية الطبيعية.

Résumé :

Le but de notre travail est l'étude de l'amélioration du procédé de coagulation de la matière organique naturelle (MON) d'une eau de surface destinée à la consommation humaine, en faisant appel à un biomatériau : les écailles de poisson « *Oblada melanura* » en poudre (EPP) utilisés comme aide coagulant avec une faible concentration d'alun ($Al_2(SO_4)_3.H_2O$).

L'efficacité de coagulation de la MON dépend de nombreux paramètres : le taux et la nature des matières organiques, la nature et la dose du coagulant, le pH du milieu... La méthodologie des surfaces de réponse a été appliquée pour optimiser le procédé de coagulation pour l'élimination des substances humiques (SH) de l'eau.

L'application des conditions optimales pour l'élimination de la MON, en particulier sous forme humique, des eaux de barrages Ghrib et Ain Zada a montré que l'utilisation d'EPP brute comme aide coagulant lors de l'étape de coagulation a permis d'améliorer d'une manière significative les rendements d'élimination de la matière organique en utilisant une faible dose de coagulant. L'élimination de la MON de ces eaux est influencée par la présence d'une matrice minérale variée.

Mots clés : Coagulation, Aide coagulant, Substances humiques, Ecailles de poisson d'*Oblada melanura* en poudre, Méthodologie des surfaces de réponse, Eau de barrage, Matière organique naturelle.

Abstract:

In this work we focus on the improvement of the coagulation process of natural organic matter (NOM) from surface water intended for human consumption, by calling upon a biomaterial : the powdered Saddled sea bream scales (PFS) to be used as coagulant-aid with a low alum dose ($Al_2(SO_4)_3.H_2O$).

The effectiveness of MON coagulation depends on many factors: the rate and the nature of organic matter, the nature and the amount of coagulant, pH medium... The response surface methodology was used to optimize the coagulation process for removing humic substances (HS) from water.

The application of optimal conditions for the elimination of NOM, especially in humic form of Ghrib and Ain Zada water dams has shown that the use of PFS as a coagulant aid during the coagulation step has improved significantly elimination yields of organic matter by using a low coagulant dose. The elimination of these NOM water is influenced by the presence of a varied mineral matrix.

Key words: Coagulation, Coagulant-aid, Humic substances, Powdered Saddled sea bream scales, Response surface methodology, Dam water, Natural organic matter.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon profond respect à Madame A. HELLAL, Professeur à l'ENP, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ce travail.

Je remercie également M^{elle} D. HANK maître de conférences à l'ENSA, pour sa contribution à ce travail avec une formidable compétence, sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer les précieux conseils. Je lui suis fortement reconnaissante.

Je remercie vivement Monsieur A. CHERGUI, Professeur à l'ENP qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier Madame C. Boutekedjiret, Professeur à l'ENP, Madame A. Lardjane, maître de conférences à l'UMMTO et Monsieur A. Namane, maître de conférences à l'ENP d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et à tous ceux qui par leurs soutiens, leurs conseils, leurs compétences, ont participé à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents, pour leurs encouragements et sacrifices,

À mon futur époux pour sa compréhension et sa présence
affectueuse à mes côtés,

À mon cher frère Sofiane pour sa présence à mes cotés, dans les moments difficiles mais aussi
dans les moments de joie,

À mes chers frères et sœurs qui m'ont tant encouragé,

À toute ma famille et mes amis,

À tous ceux qui me sont chers.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Exemple de composition d'une eau de surface, COD=5ppm.....	10
Figure I-2 : Model Structurel des (a) acides humiques et (b) acides fulviques.....	13
Figure I-3 : Exemples de filière de traitement conventionnel des eaux de surface.....	14
Figure I-4 : Temps de décantation des particules.....	18
Figure I-5 : Double couche d'une particule colloïdale.....	19
Figure I-6 : Les mécanismes possibles d'élimination de la MON pendant la coagulation.....	21
Figure I-7 : Modèles schématisés d'un nano-cristal apatite et de l'interaction avec les fluides environnants.....	29
Figure I-8 : Schéma représentant le domaine d'étude.....	31
Figure I-9 : Distribution symétrique des points d'expérience.....	35
Figure II-1 : Barrage Ain-Zada (B.B. Arreridj).....	44
Figure II-2 : Barrage Ghrib (Ain Defla).....	44
Figure II-3 : Essai de coagulation en Jar test.....	44
Figure II-4 : Courbe d'étalonnage des sulfates.....	47
Figure II-5 : La morphologie (a) du corps de poissons d' <i>Obladamelanura</i> et (b) d'EPP (< 630µm).....	48
Figure III-1 : Spectre de diffraction des RX des phases d'EPP brute.....	51
Figure III-2 : Spectre FTIR de l'EPP brute.....	52
Figure III-3 : Coagulation-floculation des quatre composés organiques par $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, (A) $C_0 = 5mg/L$ et (B) $C_0 = 10mg/L$	54
Figure III-4 : Coagulation-floculation des quatre composés organiques par $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ à pH 6,0 et $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ à pH 5,5, (A) $C_0 = 5mg/L$ et (B) $C_0 = 10mg/L$	56
Figure III-5 : Adsorption du PHL, d'AS, d'APH et des SH sur EPP brute pour (A) $C_0 = 5mg/L$ et (B) $C_0 = 10mg/L$	57
Figure III-6 : Adsorption des SH sur l'EPP brute à différentes pH pour (A) $C_0 = 5mg/L$ et (B) $C_0 = 10mg/L$	58
Figure III-7 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des SH à différentes concentrations initiales sur EPP brute.....	59
Figure III-8 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination des SH en eau synthétique : (A) SO_4^{2-} ; (B) Mg^{2+} ; (C) Cl^- ; (D) Ca^{2+} ; (E) HCO_3^-	61

Figure III-9 : Représentation graphique des valeurs prévues en fonction des valeurs observées.....	68
Figure III-10 : Illustration du tableau III-8.....	70
Figure III-11 : Diagramme des interactions.....	72
Figure III-12 : Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la concentration initiale en SH et le pH.....	74
Figure III-13 : Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la dose d'alun et le pH.....	74
Figure III-14 : Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la concentration initiale en SH et la masse d'EPP brute.....	74
Figure III-15 : Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la masse d'EPP brute et le pH.....	75
Figure III-16 : Fonction d'indésirabilité pour le rendement d'élimination des SH.....	76
Figure III-17 : Evolution de rendement d'élimination de la MON d'origine humique (A), la turbidité (B), le TAC (C), le Ca ²⁺ (D), le Mg ²⁺ (E) et le TH (F) pour chacun des quatre prélèvements d'EB _{AZ}	81
Figure III-18 : Evolution de rendement d'élimination de la MON d'origine humique (A), la turbidité (B), le TAC (C), le Ca ²⁺ (D), le Mg ²⁺ (E) et le TH (F) pour chacun des quatre prélèvements d'EB _G	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Quelques propriétés des acides humiques et fulviques.....	13
Tableau I-2 : Nature de l'eau et taux d'élimination attendus par coagulation.....	24
Tableau I-3 : Analyse de la variance (ANOVA).....	38
Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques des composés organiques étudiés...	41
Tableau II-2 : Composition des Substances Humiques utilisées.....	42
Tableau II-3 : Dates de prélèvement des échantillons d'eaux brutes des barrages Ain Zada et Ghrib.....	42
Tableau II-4 : Composition chimique moyenne des eaux de barrage Ain Zada et Ghrib [source ANRH, 2013].....	43
Tableau III-1 : Gamme de concentration des ions retenus des eaux de barrage Ain Zada et Ghrib [source ANRH, 2013].....	60
Tableau III-2 : Composition des eaux synthétiques testées.....	62
Tableau III-3 : Résultats de la coagulation des SH pour différents milieux de dilution testés.....	63
Tableau III-4 : Limites de variation des facteurs.....	64
Tableau III-5 : Matrice d'expérience d'un plan composite centré dans les faces à six facteurs.....	66
Tableau III-7 : Coefficients du modèle.....	67
Tableau III-8 : Analyse des coefficients du modèle.....	69
Tableau III-9 : Analyse de la variance.....	73
Tableau III-10 : Composition des eaux brute étudiées.....	77
Tableau III-11 : Composition des eaux de barrages traitées.....	78

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1 Généralités sur les eaux de surface.....	6
I-1-1 Les eaux de surface : un milieu complexe.....	6
I-1-2 Paramètres caractéristiques des eaux naturelles.....	6
I-2 Filière conventionnelle de traitement des eaux de surface.....	14
I-2-1 Définition des différents procédés de traitement.....	14
I-2-2 Traitement des eaux de surface en Algérie.....	16
I-3 Coagulation floculation.....	17
I-3-1 Optimisation des paramètres de coagulation-floculation.....	17
I-3-2 Mécanismes de coagulation de la matière organique naturelle (MON).....	20
I-3-3 Facteurs influençant la coagulation des eaux naturelles.....	22
I-3-4 Influence de la coagulation sur les traitements ultérieurs.....	24
I-4 Matériaux utilisés dans le traitement des eaux.....	25
I-4-1 L'alun.....	26
I-4-2 Le chlorure ferrique.....	26
I-4-3 L'hydroxyapatite issue des écailles de poisson « <i>Obladamelanura</i> ».....	28
I-5 Plans d'expériences.....	30
I-5-1 Introduction.....	30
I-5-2 Méthode des plans d'expérience.....	30
I-5-3 Types de plans d'expérience.....	32
I-5-4 Vérification de la validité du modèle.....	36
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	
II-1 Matériaux.....	40
II-1-1 Les coagulants.....	40
II-1-2 Les eaux testées.....	40
II-2 Méthodes : Principes et protocoles analytiques.....	44
II-2-1 Coagulation en Jar Test.....	44
II-2-2 Analyses courantes.....	45
II-2-3 Méthodes de préparation et de caractérisation des Écailles de Poisson « <i>Obladamelanura</i> » en Poudre (EPP).....	48
II-2-4 Protocole de réalisation des expériences d'adsorption sur EPP.....	49

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1	Caracterisation d'un nouveau biomatériau : l'EPP brute.....	51
III-1-1	Diffraction des Rayons X (DRX) (Analyse minéralogique).....	51
III-1-2	Spectroscopie infrarouge FTIR.....	52
III-2	Etude du processus de coagulation pour l'élimination de PHL, d'AS, d'APH et de SH dans l'eau.....	53
III-2-1	Effet de la dose de coagulant sur l'efficacité d'élimination des composés organiques.....	53
III-2-2	Effet de la dose de coagulant sur l'efficacité d'élimination des composés organiques à pH optimal de coagulation.....	55
III-3	Essai d'Adsorption de PHL, d'AS, d'APH et des SH en eau synthétiques par l'EPP brute.....	56
III-3-1	Effet du pH sur l'adsorption des SH sur EPP brute.....	58
III-3-2	Effet de la concentration en adsorbant.....	59
III-4	L'étude de la minéralisation des eaux de barrage.....	60
III-4-1	Influence de la minéralisation des eaux sur l'élimination des SH selon la composition des eaux de barrage.....	60
III-4-2	Essais de coagulation des SH en eau synthétique minéralisée.....	62
III-5	Méthodologie des surfaces de réponse et modélisation de la coagulation des SH	64
III-5-1	Construction de la matrice d'expérience.....	64
III-5-2	Analyse des résultats.....	67
III-5-3	Analyse statistique	68
III-6	Application des conditions optimales pour l'élimination de la MONdes eaux de barrages Ain Zada et Ghrib.....	76
III-6-1	Description des essais.....	76
III-6-2	Composition des eaux de barrages étudiées.....	76
III-6-3	Application aux eaux de barrages.....	78
	CONCLUSION GENERALE.....	83
	Références bibliographiques.....	88
	Annexes.....	96

***INTRODUCTION
GENERALE***

L'industrie de l'eau est sous une pression croissante pour produire une eau potable d'une très bonne qualité au plus faible coût. Ceci représente une économie en termes de coût mais aussi en terme de respect de l'environnement.

Les matières organiques naturelles (MON) de l'eau sont responsables de la couleur des eaux naturelles. Elles peuvent donner des substances toxiques et engendrer la dégradation des propriétés organoleptiques de l'eau au cours du traitement. Elles sont aussi responsables des développements des micro-organismes dans les réseaux de distribution. La MON est en majorité sous forme de substances humiques (SH)[1].

La difficulté de produire de l'eau potable à partir d'une ressource en eau naturelle est liée, d'une part, à la multiplicité et à la complexité des MON présentes et d'autre part, à la variation quantitative de chacune d'entre elles au fil des saisons.

Au cours de la filière de traitement notamment la désinfection, la présence de cette MON même à des faibles concentrations peut former avec le chlore des composés organohalogénés potentiellement toxiques [1-3].

Un des objectifs du traiteur d'eau est donc de limiter la formation de ces sous-produits de désinfection. Ces produits issus de réactions entre désinfectants et MON incluent les tri-halo-méthanés (THM), les acides halo-acétiques ainsi que les bromates et les chlorites. Le taux de THM sert souvent de base d'évaluation pour l'efficacité du traitement. Sous cette appellation sont rassemblés le chloroforme, le bromoforme, le bromodichlorométhane et les dibromométhanés, qui sont des composés cancérigènes [3, 4].

Les normes imposées en Algérie concernent essentiellement les produits susceptibles de se former après la désinfection de l'eau et les micro-organismes pathogènes [5].

Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux cette MON responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps. Pour rendre une eau potable, l'élimination de la MON est assurée par un traitement de clarification (la coagulation-floculation). En général, on parlera de coagulation quand on utilise des sels minéraux et de floculation si les produits utilisés sont issus de synthèse organique.

En effet, les coagulants utilisés (les sels d'Al(III) et de Fe(III)) peuvent être toxiques. Des études récentes [6, 7] ont montré que la présence de traces des ions d'aluminium dans les eaux, après traitement, peut provoquer l'Alzheimer. Des fortes concentrations en fer sont aussi

toxiques et provoquent des pathologies cardiovasculaires et la maladie de Parkinson chez l'homme [8, 9].

Dans notre travail, nous nous intéressons à la recherche d'un biomatériau comme aide coagulant pour limiter l'utilisation des sels minéraux au cours du traitement de clarification. Il s'agit dans notre cas d'un hydroxyapatite issu d'écailles de poisson « *Oblada melanura* ».

Au-delà de l'élimination de la MON dans l'eau, l'objectif de l'étude est de faire intervenir la méthodologie des plans d'expériences qui permet de définir d'une manière rationnelle les essais visant à caractériser rapidement et efficacement notre procédé de traitement. Elle aboutit aussi à la détermination des paramètres les plus influents et à la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs.

Ce manuscrit sera présenté en trois grandes parties :

La première partie sera dédiée à une brève revue de la littérature relative aux eaux de surface, leurs différentes caractéristiques, introduction aux traitements des eaux, la MON et sa coagulation, présentation des matériaux utilisés ainsi qu'une brève description de la méthodologie des plans d'expériences,

La deuxième partie définira les moyens mis en œuvre pour caractériser les différents phénomènes et la démarche expérimentale adoptée ainsi que la présentation des données sur les barrages d'Ain Zada et Ghib et les différentes analyses effectuées.

La troisième partie sera focalisée sur les résultats expérimentaux, la caractérisation des écailles de poisson « *Oblada melanura* » en poudre (EPP brute) et l'évaluation du procédé de coagulation en utilisant deux coagulants habituels ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour l'élimination de quatre composés organiques d'une eau synthétique: le phénol (PHL), l'acide salicylique (AS), l'acide phtalique (APH) et un composé organique plus complexe : l'humate de potassium (SH). Les phénomènes d'adsorption de PHL, d'AS, d'APH et des SH sur EPP brute, et l'influence de la minéralisation d'une eau sur la coagulation seront ensuite étudiés et discutés.

Nous présenterons dans la même partie l'application de la méthodologie des plans d'expériences au phénomène étudié. Le plan d'expériences proposé ici nous permettra d'étudier l'influence de la concentration initiale de SH, la dose de sulfate d'aluminium, les vitesses de mélange rapide et lente, le pH et l'ajout d'EPP comme aide coagulant sur le

rendement d'élimination des SH de l'eau synthétique en recherchant les conditions optimales de traitement.

L'étude devra notamment aboutir à la détermination des paramètres les plus influents sur le comportement du traitement utilisé, et la mise en évidence des interactions éventuelles qui lient ces facteurs. La démarche, son formalisme et les outils statistiques adoptés seront particulièrement explicités dans cette partie.

Et en dernière partie nous essayerons d'éliminer la MON dans deux eaux brutes : eaux de barrages Ain-Zada et Ghrib ; en appliquant les conditions optimales obtenues précédemment.

A la fin une conclusion générale rassemblera les résultats essentiels et les perspectives suggérées.

CHAPITRE I :

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 GENERALITES SUR LES EAUX DE SURFACE

I-1-1 LES EAUX DE SURFACE : UN MILIEU COMPLEXE

Lors de fortes pluies, ou à la fonte des neiges, le ruissellement de surface vers les rivières et les lacs conditionne fortement la nature des contaminants naturels des eaux de surface, notamment en ce qui concerne les matières en suspension. Les eaux souterraines émergentes assurent les débits de base des cours d'eau et déterminent dans une large mesure la teneur minérale de ces eaux et leur caractère physico-chimique.

On trouve donc inévitablement dans les eaux de surface une gamme étendue de solutés, comprenant les gaz de l'atmosphère (CO_2 , O_2), des cations divers (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+), des anions (SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) ainsi qu'une foule d'autres ions en quantité mineure ou à l'état de traces. A ce là, viennent s'y ajouter des matières colloïdales, minérale ou organique, y compris les matières humiques responsables de la coloration de l'eau. Les eaux de surface sont, de plus des milieux propices à la vie, d'où la présence des algues, de protozoaires, de bactéries...etc.

La pollution découlant des activités de l'homme vient compliquer beaucoup la composition de ces eaux, surtout celle des cours d'eau, en leur apportant des matières organiques (biodégradables ou non), des substances fertilisantes comme l'ammoniac, les nitrates et les phosphates, des substances de nature toxique et la flore microbienne intestinale comprenant les bactéries coliformes, des bactéries et autres microorganismes pathogènes et des virus divers. La pollution agricole, parfois aigue, vient ajouter de l'humus, du purin, des phosphates et nitrates, ainsi que des pesticides. La pollution, surtout par les substances fertilisantes, intensifie la croissance des algues et autres plantes aquatiques dont les métabolites et les résidus sont source d'odeurs et de saveurs répugnantes. Il faut ajouter à cette liste sommaire les huiles et autres matières flottantes[10, 11].

I-1-2 PARAMETRES CARACTERISTIQUES DES EAUX NATURELLES

I-1-2-1 GENERALITES

Une eau destinée à la consommation humaine est potable dès lors qu'elle est exempte d'éléments chimiques et/ou biologiques susceptibles, à plus ou moins long terme, de nuire à la santé des individus. Par conséquent, en fonction des caractéristiques de l'eau brute destinée à la production d'eau potable, la mise en place de traitements spécifiques s'avère le plus

souvent nécessaire afin de répondre aux exigences réglementaires établies par les organismes de santé publique.

Les eaux naturelles constituent des milieux en perpétuelle évolution, qu'il est donc difficile de caractériser. Par rapport à ce contexte global lié à la production d'eau destinée à la consommation humaine, la partie qui va suivre se focalise sur les paramètres représentatifs de la qualité des eaux, ces paramètres sont classés selon les catégories suivantes :

- Organoleptiques ;
- Physico-chimiques ;
- Biologiques ;
- Indésirables ou toxiques ;
- Microbiologiques[12].

I-1-2-2 PARAMETRES ORGANOLEPTIQUES

▪ Couleur

La couleur dans l'eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due surtout aux matières organiques dissoutes telles que la végétation morte ou des micro-organismes aquatiques, c'est-à-dire passant à travers un filtre de porosité égale à 0,45 µm. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration. Les couleurs réelle et apparente sont approximativement identiques dans l'eau claire et les eaux de faible turbidité. Elle est mesurée surtout pour des raisons esthétiques de l'eau potable [13, 14]. Elle n'est pas tolérée pour une bonne eau de consommation, on s'efforce de ne pas dépasser 15 Unités de Couleur Vraie (UCV) [14].

▪ Turbidité

La présence de particules en suspension dans l'eau, telles que l'argile ou des matières organiques, est mesurée par la turbidité. Cette dernière est une propriété optique ; la diffusion de la lumière par les particules dans l'eau donne le degré de transparence de l'eau. La turbidité des eaux naturelles est souvent plus élevée après de fortes pluies. La turbidité doit être faible, pour permettre ainsi une meilleure désinfection de l'eau, et une élimination des polluants absorbés par les matières en suspension[14, 15].

- **Odeur et Saveur**

Ce sont également des caractéristiques de base pour juger la qualité d'une eau potable et que celle-ci doit en être exempte[14-16].

- **Température**

La température joue un rôle dans la solubilité des gaz dans l'eau (en particulier l'oxygène) et sur la vitesse des réactions chimiques (et par là sur les caractères organoleptiques). C'est également un facteur indispensable pour juger de l'équilibre d'une eau vis-à-vis du calcaire et des traitements éventuels qu'on peut-être amener à lui faire subir[14, 15].

I-1-2-3 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Ces paramètres sont des indicateurs de la qualité naturelle des eaux, mais aussi de leur traitement.

- **pH**

Le pH est la mesure de l'activité d'ions d'hydrogènes dans l'eau. Il doit être compris entre 6,5 et 8,5. Le pH de l'eau est un paramètre très important. Il conditionne l'agressivité, la corrosivité, l'entartrage de l'eau et également sa saveur. De plus de nombreux traitements de l'eau (coagulation, désinfection, traitement de correction) ont une efficacité largement dépendante du pH [14, 17].

- **Conductivité**

La conductivité (inverse de la résistivité) est fonction de la quantité d'ions présents dans l'eau et de leur mobilité. Elle constitue une bonne appréciation de la minéralisation totale de la solution[14].

- **Minéralisation**

On juge la minéralisation d'une eau par la connaissance de plusieurs caractéristiques et titres chimiques, plus particulièrement par :

- La conductivité et le pH.
- Les titres hydrotimétriques : (TH), calcique (T_{Ca}) et magnésien (T_{Mg}).
- Le titre alcalimétrique (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC).
- Le gaz carbonique (CO_2) complet.
- L'azote ammoniacal, les azotes nitreux et nitrique.
- Les sulfates et les chlorures.
- Le Fer et le Manganèse.

▪ **Dureté**

On dit qu'une eau est dure lorsque son titre hydrotimétrique (TH) est élevé. Le TH représente la teneur de l'eau en sels de Calcium et de Magnésium (chlorures, sulfates, carbonates et bicarbonates).

On distingue différents types de duretés :

- TH total : teneur en sels de Calcium et de Magnésium.
- TH temporaire : teneur en carbonates et bicarbonates de Calcium et de Magnésium.
- TH permanent : teneur en sulfates et chlorures de Calcium et de Magnésium.
- TH calcique (T_{Ca}) : teneur en sels de Calcium.
- TH magnésien (T_{Mg}) : teneur en sels de Magnésium.

▪ **Alcalinité**

L'alcalinité d'une eau est la teneur d'une eau en ions carbonates (CO_3^{2-}), bicarbonates (HCO_3^-) et hydroxyles (OH^-). Elle est caractérisée par le titre alcalimétrique (TA). On distingue :

- Le TA ou titre alcalimétrique.
- Le TAC ou titre alcalimétrique complet[14].

▪ **L'azote**

L'azote est présent dans l'eau sous forme de nitrites (NO_2^-), de nitrates (NO_3^-) ou d'ammonium (NH_4^+). Les nitrates peuvent se trouver naturellement dans l'eau, et peuvent être réduits en nitrites, et ainsi, provoquer des troubles chez les nourrissons. L'azote ammoniacal de l'eau peut avoir de nombreuses origines (pluie, neige, réduction des nitrates...)[14].

I-1-2-4 PARAMETRES BIOLOGIQUES

▪ L'oxygène dissous

La détermination de l'oxygène dissous n'est pas essentielle en ce qui concerne la potabilité d'une eau, mais présente un grand intérêt pour suivre le degré de pollution d'une eau de rivière par exemple (ou à l'inverse sa capacité d'autoépuration). A noter qu'un excès d'oxygène dissous peut entraîner des phénomènes de corrosion dans le réseau de distribution de l'eau[14, 15].

▪ La matière organique naturelle (MON)

Les matières organiques naturelles sont le support du développement des bactéries. Ce sont une impureté importante des eaux et leur variation brusque est l'indice d'une pollution. Un des paramètres utilisés pour quantifier la MON est la mesure du carbone organique total (COT). Le COT se divise en deux classes : le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique particulaire. Le COD représente en général 90% du COT [18], il est en majorité sous forme macromoléculaire : cette fraction correspond aux substances humiques.

Les substances humiques se divisent en trois classes :

- Les acides humiques qui précipitent en milieu acide ($\text{pH} < 2$).
- Les acides fulviques qui restent en solution à pH acide.
- Les humines, composés insolubles.

Outre les substances humiques, les eaux naturelles contiennent d'autres composés tels que des acides aminés, des polysaccharides, des acides carboxyliques...etc. La figure I.1 donne une répartition moyenne de matières organiques contenues dans une eau de surface.

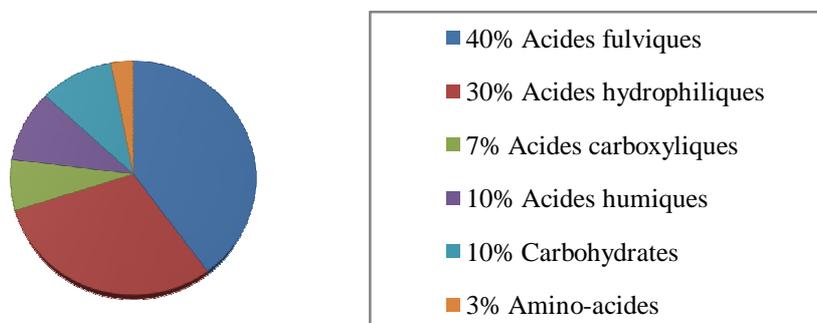


Figure I-1. Exemple de composition d'une eau de surface, COD=5ppm, [18, 19].

Cependant, le développement de méthodes récentes d'extraction (osmose inverse, échange d'ions...) ont permis leur caractérisation. Toutefois, ces méthodes demeurent complexes à mettre en œuvre. Il est alors intéressant de caractériser la MON par son poids moléculaire, ses groupements fonctionnels, son hydrophobicité ou sa charge.

- **Aromaticité**

La mesure d'absorbance UV est souvent utilisée, par raison de simplicité, pour caractériser la MON. En particulier, l'absorbance à 254nm peut être reliée au taux de doubles liaisons des composés aromatiques. Les acides humiques présentent un caractère aromatique plus prononcé que les acides fulviques ; ces derniers étant eux-mêmes plus aromatiques que les acides hydrophiles. Les modifications du caractère aromatique des matières organiques pendant le traitement sont donc évaluées par la mesure de l'absorbance UV[19].

- **Hydrophobicité**

Le caractère hydrophile de la MON est lié à ses propriétés de solubilité : un composé hydrophile est fortement soluble dans l'eau alors qu'un composé hydrophobe ne sera soluble que dans un solvant organique[19].

Les fractions hydrophiles de la MON se composent majoritairement de carbone aliphatique et des composés azotés, comme les acides carboxyliques, les hydrates de carbone et les protéines. La MON Hydrophobe se compose principalement des acides humiques et fulviques (substances humiques) et est riche en carbone aromatique, structures phénoliques et doubles liaisons conjugués[20]. Généralement, les substances humiques correspondent à plus de la moitié de tout le carbone organique totale (COT) contenu dans l'eau [1, 2].

Les différentes fractions de MON présentent différentes propriétés en termes de traitabilité par coagulation, de demande en coagulant, de réactivité avec le chlore et l'ozone et de potentiel de formation des sous-produits de désinfection [3].

Les fractions hydrophobes de la MON de hauts poids moléculaires sont considérées comme plus susceptibles d'être enlevées par coagulation et ont une demande inférieure de coagulant due à leur densité de charge élevée et vice-versa[2, 21]. En outre, la variation de la quantité de densité de charge sur la surface de MON aura une influence essentielle sur la dose de coagulant et la demande de pH. D'ailleurs, la MON résiduelle dans l'eau traitée peut former des liens forts avec l'Aluminium ou le Fer résiduels, ayant pour résultat l'augmentation de potentiel de formation des sous-produits de désinfection THM [22, 23].

- **Taille, poids moléculaire**

Suivant son origine, la MON peut être relativement homogène ou hétérogène, d'un point de vue de sa distribution en poids moléculaire[19].

- **Groupe fonctionnel**

Les substances humiques présentent de nombreux groupes fonctionnels qui vont conditionner les charges ainsi que les éventuelles interactions de nature physique et/ou chimique, tout au long du procédé de traitement. En général, la MON contient majoritairement les groupes acides carboxyliques, phénoliques, hydroxydes, carbonyles et éventuellement des groupes sulfoniques.

Rappelons qu'en milieu aqueux les acides humiques et fulviques représentent la majeure partie des composés organiques. Différents auteurs comme Duan et Gregory [23] et Leenheer et al [24] ont proposé des représentations de la structure chimique des acides humiques et fulviques (Figures I-2). Ces propriétés ainsi que leurs variations dans la composition sont représentées dans le tableau I-1.

- **Charge et acidité**

La MON peut être considérée comme un acide faible contenant des groupes carboxyliques et phénoliques. La plupart de ces fonctions sont déjà dissociés à $\text{pH} > 4$ et portent une charge négative. A bas pH, la solubilité de ces composés se trouve réduite à cause d'une faible dissociation des groupements acides carboxyliques. Au pH de l'eau, voisin de 7,5, la MON se trouve donc chargée négativement[19, 25].

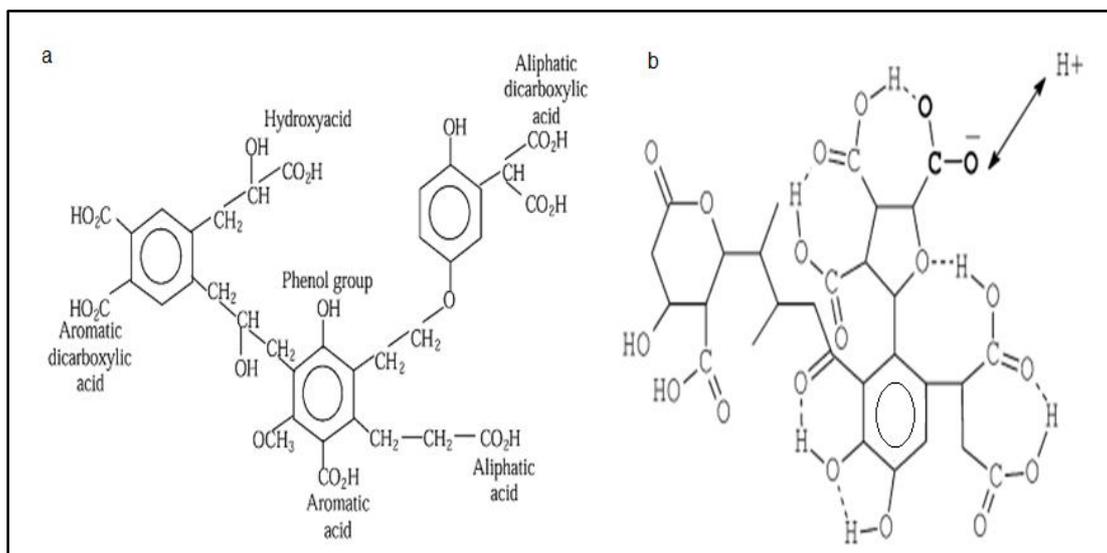


Figure I-2. Model structurel des (a) acides humiques[23]et (b) acides fulviques[24].

Tableau I-1. Quelques propriétés des acides humiques et fulviques[25].

Propriétés		Acides Fulviques	Acides Humiques
Couleur		Jaune claire	Brun claire
Masse moléculaire		500-5000	10^4 - 10^6
% de carbone aromatique		60	-
Composition élémentaire %	C	42-52	55-60
	O	45-77	32-36
	H	3-6	4-6
	N	1-2	2-5
Distribution de l'oxygène %	Carboxyle	55-65	25-45
	Phénolique	10-30	10-20
	Alcoolique	10-15	10-15
	Carbonyle	5-10	10-25
	Méthoxyle	1-2	1-2

I-1-2-5 PARAMETRES INDESIRABLES OU TOXIQUES

Il s'agit d'un certain nombre de paramètres dont la concentration excessive n'est pas souhaitable, mais dont on accepte des teneurs faibles (fixées par les normes). Dans les eaux de consommation, ces teneurs pouvant être nulles pour les plus toxiques d'entre eux.

Parmi les éléments indésirables ou toxiques, on distingue :

- Le Fer (Fe) et le Manganèse (Mn).
- Les métaux lourds tels que : l'Argent (Ag), le Chrome (Cr), le Cuivre (Cu), le mercure (Hg), le Nickel (Ni), le Plomb (Pb)...etc.
- Les pesticides et les produits apparentés.
- Les phénols et leurs dérivés, les hydrocarbures, les détergents...etc.

I-1-2-6 PARAMETRES MICROBIOLOGIQUES

Les bactéries peuvent être, soit utiles, pour l'autoépuration de l'eau (dégradation des matières organiques), soit pathogènes, donc nuisibles à la santé humaine.

Les virus sont beaucoup plus dangereux. Leur détermination en quantités et espèces nécessiterait une analyse bactériologique[26].

I-2 FILIERE CONVENTIONNELLE DE TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE

I-2-1 DEFINITION DES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT

La base du traitement conventionnel est une déstabilisation des particules et des colloïdes par coagulation suivie d'une étape de séparation par sédimentation et filtration. En fonction de la qualité de l'eau brute, ces étapes sont couplées à d'autres traitements physico-chimiques, spécifique de la pollution présente. Une filière de traitement conventionnel peut se décliner de la manière suivante (Figure I-3) :

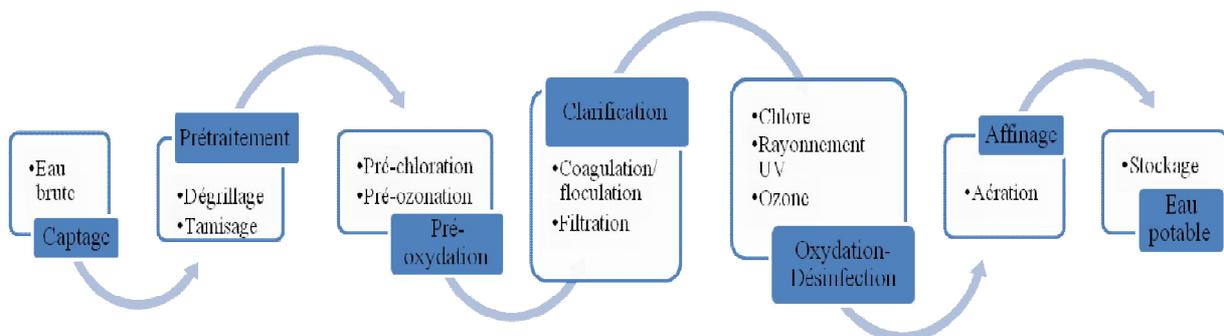


Figure I-3. Exemples de filière de traitement conventionnel des eaux de surface.

▪ **PRETRAITEMENTS (OU TRAITEMENTS MECANIQUES)**

Les traitements mécaniques sont destinés à éliminer de l'eau brute les éléments qui constitueraient une gêne pour les traitements ultérieurs. Les opérations de prétraitement peuvent comporter un dégrillage, un dessablage ou un tamisage, un micro-tamisage un débouillage, un déshuilage. Selon la qualité de l'eau brute, une station de traitement peut comporter une ou plusieurs de ces opérations [15, 19].

▪ **TRAITEMENT DE CLARIFICATION**

Les matières colloïdales sont maintenues en suspension dans l'eau par leur charge négative et par leurs très petites tailles. Pour éliminer ces colloïdes, on utilise des réactifs chimiques. Ces derniers réagissent d'abord sur la charge des particules en suspension et les déstabilisent (coagulation). Il y'a ensuite agglomération des grands floes (floculation) qui sous l'effet de leurs poids sédimentent.

Coagulation : L'introduction des réactifs coagulants modifie les caractéristiques de l'eau, tels que : pH, conductivité, turbidité, couleur,...etc. l'efficacité de la coagulation est assurée par une diffusion rapide de coagulant ; pour cela, un système d'agitation rapide est préconisé.

Floculation : Suite à la décharge des particules colloïdales et l'amorçage de la formation de micro-floes, par l'effet des coagulants, des adjuvants chimiques (agents de floculation) sont introduits pour réunir ces micro-floes en macro-floes et favoriser ainsi leur dépôt. Le phénomène de floculation est favorisé par un brassage lent.

Décantation : La décantation est le procédé de séparation solide-liquide, pour les particules dont la masse volumique est supérieure à celle du liquide[12].

Filtration : La filtration est le procédé de finition de la clarification de l'eau. Le mélange solide-liquide que constituent les eaux brutes peu chargées en matières en suspension, ou bien les eaux préalablement traitées (prétraitement, clarification), passe à travers un milieu poreux. Sous l'action d'un gradient de pression, la phase solide est retenue par le milieu filtrant ce qui entraîne un colmatage progressif de ce milieu et nécessite sa régénération périodique[28].

▪ **TRAITEMENT DE DESINFECTION**

La désinfection est un traitement visant à éliminer les micro-organismes pathogènes, bactéries, virus et parasites ainsi que la majorité de la flore banale moins

résistante. C'est le moyen de fournir une eau bactériologiquement potable, tout en y maintenant un pouvoir désinfectant suffisamment élevé pour éviter les reviviscences bactériennes dans les réseaux de distribution.

La désinfection est une post-oxydation. En eau potable, elle est assurée par des oxydants chimiques tels que le chlore, le dioxyde de chlore ClO_2 , l'ozone O_3 et dans un certain nombre de cas, par un procédé chimique comme le rayonnement UV. Le principe de la désinfection est de mettre en contact un désinfectant à une certaine concentration pendant un certain temps avec une eau supposée contaminée. Cette définition fait apparaître trois notions importantes : les désinfectants; le temps de contact et la concentration en désinfectants[28-30].

▪ **AFFINAGE**

Pour un perfectionnement de la qualité de l'eau traitée, on procède à l'affinage visant à éliminer les micropolluants qui existent déjà dans l'eau ou qui se sont formés au cours du traitement (cas des THM) et qui n'ont pas été totalement abattus par la coagulation-floculation. Cet affinage est réalisé par le phénomène d'adsorption, généralement sur du charbon actif[11]. Celui-ci est mis en œuvre soit en poudre au cours de la floculation et sera par la suite évacué avec la boue, soit sur lit sous forme de grains, habituellement utilisé après filtration sur sable [15, 28].

I-2-2 TRAITEMENT DES EAUX DE SURFACE EN ALGERIE

La conception de la plupart des stations de potabilisation Algériennes répond à des schémas assez classiques:

- Une pré-chloration, souvent effectuée par le chlore gazeux ou à l'eau de javel.
- Une coagulation floculation ; le coagulant est injectée soit à la sortie de la conduite de refoulement ou dans des bassins de mélanges (station de Médéa et de Kaddara).
- Une décantation généralement statique (Médéa) et plus rarement à lit de boues (Keddara).
- Une filtration rapide sur lit de sable.
- Une post-chloration à l'hypochlorite de sodium (Médéa) ou au chlore gazeux (Kaddara).

I-3 COAGULATION FLOCCULATION

Le principal problème du procédé de traitement est l'élimination des matières organiques dissoutes présentes initialement dans l'eau brute. La coagulation floculation est une étape indispensable dans la filière conventionnelle de traitement des eaux de surface. D'où une attention particulière est donc portée sur ce processus primordial du procédé.

I-3-1 OPTIMISATION DES PARAMETRES DE COAGULATION-FLOCCULATION

I-3-1-1 COAGULATION DES EAUX DE SURFACE

Le terme **coagulation** est utilisé pour décrire différents phénomènes. Dans cette étude, la coagulation désignera l'ensemble des phénomènes intervenant lors de l'ajout d'un sel métallique dans de l'eau contenant des matières organiques et des particules en suspension. Elle englobe la formation des floccs primaires mais aussi leurs interactions de nature physique et chimique pouvant conduire à leur « grossissement ».

Le terme **floculation** sera utilisé lorsque l'emploi d'un adjuvant est mis en œuvre pour accroître l'agrégation des particules déstabilisées par coagulation afin de favoriser l'étape de séparation liquide/solide qui vient ensuite dans la filière de traitement.

La coagulation est utilisée pour réduire la concentration en matières organiques et les matières en suspension en sortie du décanteur ou du filtre afin de minimiser la formation des sous-produits de désinfection. Elle est l'étape primaire qui conditionne la formation des floccs et donc contrôle l'efficacité de la suite de la filière de traitement (clarification, désinfection) [1, 26, 28].

Les produits permettant la coagulation des matières organiques et des particules sont appelés **coagulants**. Les coagulants les plus utilisés sont des sels de métaux hydrolysables tels le Fe(III) et l'Al(III).

I-3-1-2 ÉTAT COLLOÏDALE

La couleur et la turbidité d'une eau sont, en général, causées par des particules de très faibles dimensions dites particules colloïdales. Ces dernières appelées aussi colloïdes, sont maintenues en suspension dans l'eau par différents phénomènes. Dans une eau de surface, ces colloïdes proviennent principalement de l'érosion des terres, de la dissolution des substances

minérales et de la décomposition des substances organiques. Il y'a aussi le diversement des égouts domestiques, industriels et agricoles.

Les faibles tailles de ces colloïdes empêchent leur sédimentation classique (figure I-4). Ces colloïdes sont, soit hydrophiles, soit hydrophobes.

Les colloïdes hydrophiles sont des particules entourées de molécules d'eau qui préviennent tout contact ultérieur entre ces particules. Tandis que les colloïdes hydrophobes sont suspendus dans l'eau sous l'effet de forces électrostatiques[14, 25, 28].

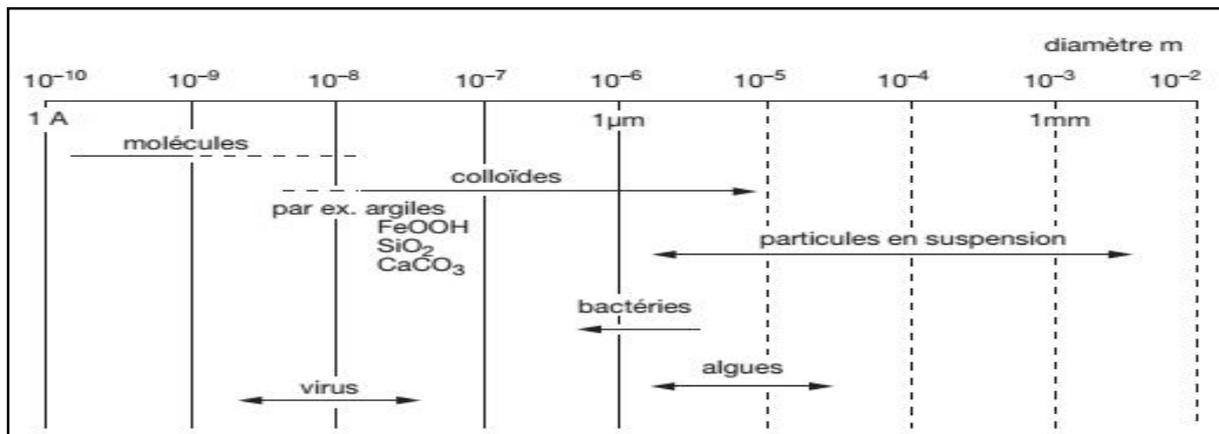


Figure I-4. Spectre de taille des particules dans les eaux naturelles[14].

I-3-1-3 FACTEURS DE STABILITE D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE

▪ Facteurs de nature électrostatique

En général, les particules solides présentes dans les eaux naturelles possèdent une densité de charge négative. Plusieurs chercheurs [12, 29] ont expliqué la stabilité des particules colloïdales dans l'eau par l'existence de la couche entourant la particule chargée constituée de deux parties (voir Figure I-5).

-le voisinage immédiat de la particule chargée constitué d'ions qui adhèrent fortement et se déplacent avec elle : c'est la couche fixe.

-l'entourage qui lui adhère faiblement constitue la couche diffuse.

Il existe donc, un gradient électrostatique entre la surface de la particule et la solution, dit potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta. Ce potentiel représente le facteur de stabilité des colloïdes hydrophobes[12].

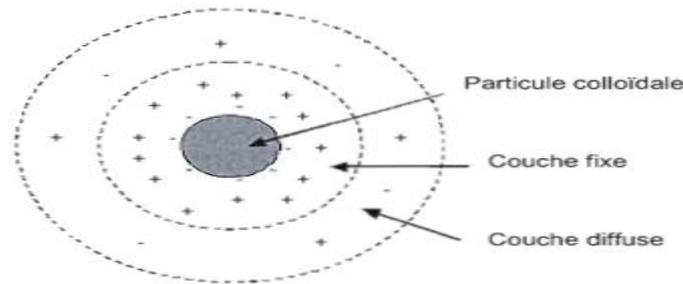


Figure I-5. Double couche d'une particule colloïdale[26].

▪ **Facteurs dus à l'hydratation de la surface solide**

Dans le cas des particules hydrophiles, celles-ci sont entourées par une pellicule d'eau, créant des interactions à caractère polaire entre les particules et la pellicule d'eau. Ces interactions s'opposent, par effet d'écran, au rapprochement des particules colloïdales et constitue par suite un facteur de stabilisation important pour la dispersion des matières organiques polaires[12].

I-3-1-4 MODES DE DESTABILISATION DE L'ETAT COLLOÏDAL

Contrairement aux précédents phénomènes, d'autres tendent à déstabiliser les colloïdes c'est-à-dire à provoquer l'agglomération des particules de petite taille.

▪ **Forces d'attraction inter-particulaires**

Comme l'ont montré les théories de London de Van des Waals, il existe, entre les atomes ou molécules constituant la matière, des forces attractives dites de cohésion. Elles trouvent leur origine dans le phénomène suivant : les atomes ou molécules électriquement neutres induisent, dans les atomes ou les molécules voisins, des déplacements électroniques se traduisant par l'apparition d'un dipôle, et vice-versa. Il en résulte des interactions entre ces dipôles induits. La loi de décroissance de ces forces d'attraction en fonction de la distance qui sépare deux particules est telle que les forces d'attraction ne seront importantes que lorsque les particules seront très proches, situation rendue très improbable par la répulsion électrostatique, qui décroît beaucoup moins rapidement en fonction de la distance[12].

▪ **Facteurs « mécaniques » de déstabilisation**

L'addition d'une tierce substance, capable de se fixer simultanément sur deux particules colloïdales en présence, permet l'agglomération de celles-ci. Cette possibilité est exploitée en pratique :

- par l'adjonction de sels minéraux, dont l'hydrolyse se traduit par la formation d'un précipité floconneux à forte surface spécifique, capable d'adsorber et de piéger les particules avec lesquelles il entre en contact (phénomène de coagulation) ;
- par l'addition de substances macromoléculaires solubles à chaîne linéaire, qui s'adsorbent à la surface des particules qu'elles relient entre elles par des « ponts » matériels (phénomène de floculation) [12].

I-3-2 MECANISMES DE COAGULATION DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE (MON)

Le principal objectif de la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales pour les agglomérer, cette agrégation de particules permet ensuite une clarification efficace de l'eau à traiter par sédimentation. L'addition de coagulants permet cette déstabilisation colloïdale.

Les interactions entre la MON et les coagulants restent difficiles à évaluer du fait de la complexité des réactions et des constituants. En fonction de la nature de la MON et des conditions physico-chimiques de coagulation, les mécanismes mis en jeu peuvent être différents. Le processus de coagulation s'explique généralement par divers mécanismes :

- La compression de la double couche électrostatique,
- L'adsorption par voie chimique ou physique des produits d'hydrolyse des sels métalliques de charge opposée à celle de la MON ; cette adsorption pouvant généralement conduire à la neutralisation de la charge,
- L'adsorption puis le pontage chimique de ces entités,
- L'emprisonnement physique des colloïdes et des matières en suspension dans les précipités d'hydroxydes métalliques (Figure I-6)[12, 31].

La littérature ne s'accorde pas souvent sur la nomenclature utilisée pour ces différentes étapes qui peuvent être consécutives ou concurrentes. Certains auteurs font la distinction entre la formation de complexes entre les monomères ou les polymères métalliques et les substances humiques et l'adsorption des substances humiques sur les précipités d'hydroxyde métallique [22, 32-35]. Un terme qui revient assez régulièrement, est la coagulation par adsorption-neutralisation de charge, que d'autres auteurs opposent à la coagulation par entraînement par le précipité [22, 36, 37]. Dans ce dernier cas, l'adsorption des SH sur le précipité doit avoir lieu de manière concurrente.

Le mécanisme prépondérant dépend de la dose en coagulant et du pH. La précipitation des complexes métal-humiques se fait, à priori, à bas pH, alors que l'adsorption des SH sur le

précipité intervient à pH élevé. La neutralisation de charge a lieu généralement pour des faibles doses en coagulant par adsorption des produits d'hydrolyse du métal ou des précipités d'hydroxyde métallique. La coagulation par entrainement se produit pour des doses en coagulants plus fortes [22, 38]. Dans ce cas, l'hydroxyde métallique précipite favorisant les collisions entre particules et emprisonnant les particules en suspension [36, 38].

Il apparait que la coagulation reste un problème complexe. Plusieurs mécanismes ont été préconisés mais en fonction du type de MON et des conditions de traitement, les mécanismes mis en jeu peuvent être différents.

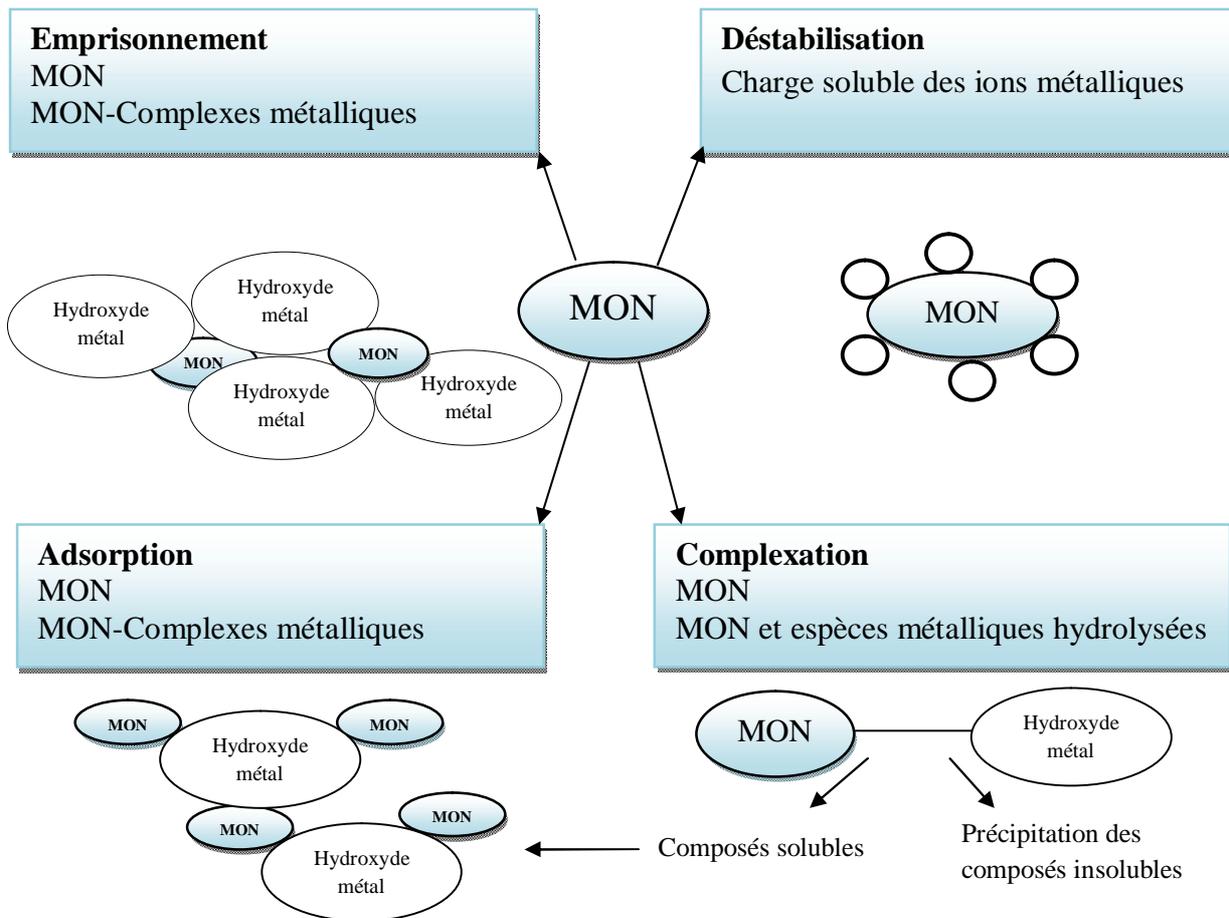


Figure I-6. Les mécanismes possibles d'élimination de la MON pendant la coagulation[1].

I-3-3 FACTEURS INFLUENÇANT LA COAGULATION DES EAUX NATURELLES

L'efficacité de la coagulation de la MON va être dépendante de nombreux paramètres : la nature de l'eau (taux et nature des matières organiques, paramètres physico-chimiques...) et les conditions de traitement (nature et dose du coagulant, pH...).

I-3-3-1 INFLUENCE DES CONDITIONS DE TRAITEMENT

- **Nature de coagulant**

Les efficacités des sels d'Al(III) et de Fe(III) sont souvent comparées. À pH acide, l'utilisation d'un sel de fer permet une bonne élimination des MO et l'utilisation d'un sel d'aluminium pour l'élimination de la MO peut être limitée et inférieure à celle obtenue avec un sel de fer [39, 40].

- **Dose de coagulant**

Suivant les caractéristiques de la MON, le taux d'élimination peut augmenter brutalement à une dose précise en coagulant ou croître progressivement avec la quantité de coagulant ajoutée. La première tendance serait associée à de faibles valeurs de pH et à de la MON relativement « homogène », alors que le second phénomène correspondrait à des pH plus élevés, des concentrations en MON plus faibles mais une MON plus « hétérogène » contenant d'autres substances que les humiques. Dans ce dernier cas, des doses plus fortes en coagulant sont alors nécessaires[19, 31, 41].

- **Influence du pH**

Le pH prédomine l'importance des charges des particules et la forme stable de Fe (III) ou Al(III). Une baisse de pH provoque une diminution de la taille des molécules organiques qui deviennent plus hydrophobes. Il existe alors un pH optimal, au-delà duquel les protons inhibent les interactions entre les MON et les hydroxydes métalliques. Le pH optimal d'élimination des MON est généralement de 4,5 à 6 pour FeCl₃ et de 5,5 à 6,5 pour les sels d'aluminium [1, 39]. D'autres auteurs retrouvent la valeur de 5,5 pour le pH optimal de coagulation d'effluents par FeCl₃ [34].

Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH et l'alcalinité de l'eau (en particulier le fer qui est plus acide que l'aluminium). 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[19, 42]. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible.

- **L'agitation**

Une agitation rapide est nécessaire pour une distribution homogène du coagulant et éviter ainsi les zones de sous ou sur-traitement. La vitesse d'agitation conditionne d'une part ; la taille des espèces et d'autre part, la fréquence des collisions entre colloïdes et poly-cations métalliques[19].

I-3-3-2 INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE SURFACE

- **Nature de la MON**

La structure chimique de la MON influence les performances de la coagulation. Cependant, les coagulants sont plus efficaces pour éliminer préférentiellement les composés hydrophobes (acides humiques et fulviques, protéines, hydrocarbures) [1, 34].

Lefebvre et al [34] ont relevé l'importance des fonctions carboxyliques présentes au sein de la structure de la MON dans le mécanisme de coagulation avec le FeCl₃. Ils ont montré que les acides fulviques (AF) sont d'autant mieux éliminés qu'ils contiennent un nombre important de groupements carboxyliques.

Le poids moléculaire de la MON est aussi un paramètre important. Plusieurs auteurs ont montré que les fractions de poids moléculaire les plus grands étaient préférentiellement éliminés [34, 42]. Cette observation s'explique par l'augmentation de l'hydrophobicité et du nombre de sites de liaisons par molécule.

L'absorbance UV spécifique (specific UV absorbance) est souvent utilisée comme critère de coagulation. Elle est définie comme étant l'absorbance à 254 nm, exprimée en m⁻¹, divisée par la concentration en COD en mg/L. Elle permet ainsi de mesurer quantitativement les liens insaturés et/ou l'aromaticité de la MON. Edzwald et Tobaison [22] considèrent les tendances des taux d'élimination attendus, en fonction de la nature de l'eau (Tableau I-2).

- **Présence des ions**

Les cations divalents tels que Ca²⁺ peuvent permettre de réduire la dose de coagulant en se fixant sur les groupements fonctionnels des molécules organiques [25]. Les anions tels que les sulfates et les hydroxydes, peuvent réduire l'efficacité de la coagulation en formant des complexes avec les poly-cations métalliques à la place des molécules organiques [30].

Tableau I-2. Nature de l'eau et taux d'élimination attendus par coagulation[1, 22].

<i>UV/COD</i>	<i>Composition</i>	<i>Coagulation</i>	<i>Elimination COD</i>
<i>~4 ou plus</i>	SH aquatiques majoritaires, Fortement hydrophobe, Hauts poids moléculaires.	Contrôlée par la MON, bonne élimination du COD.	>50% pour l'Al, Légèrement plus pour le fer.
<i>2-4</i>	Mélange de SH aquatiques et d'autres MON, Mélange de MON hydrophile et hydrophobe, Mélange des poids moléculaires.	Influencée par la MON, élimination COD moyenne à forte.	20-50% pour l'Al, Légèrement plus pour le fer.
<i><2</i>	Majoritairement non humiques, Peu hydrophobe, Bas poids moléculaires.	Peu d'influence de la MON, faible élimination COD.	<25% pour l'Al, Légèrement plus pour le fer.

- **Température**

La température influe, à la fois, sur la nature des MO et sur le processus de coagulation. Une température élevée favorise le développement des algues et modifie la concentration en MO et par la même l'efficacité de la coagulation.

A un pH donné, une baisse de température se traduit par une demande en coagulant plus élevée. La température agit au niveau des cinétiques d'hydrolyse et de formation des complexes du Fe(III) par ralentissement de ces phénomènes. D'autre part, pour l'alun, une diminution de température cause une augmentation de la concentration résiduelle en aluminium et la coagulation est moins efficace plus particulièrement pour l'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM) [22, 31].

I-3-4 INFLUENCE DE LA COAGULATION SUR LES TRAITEMENTS ULTERIEURS

La coagulation permet de réduire le taux de MO dissoutes de façon significative et préférentiellement, les SH. Elle modifie la nature des composés de l'eau et donc conditionne l'efficacité des étapes ultérieures de traitement.

- **Adsorption sur Charbon Actif**

La capacité d'adsorption et la durée de vie des lits de charbon actif augmentent largement lorsqu'il y a coagulation en prétraitement. Non seulement la coagulation élimine les particules qui obstruent le lit de charbon actif, mais en plus, elle élimine préférentiellement les molécules de haut poids moléculaire ce qui permet l'adsorption des petites molécules organiques sur le charbon actif [39].

- **Désinfection**

La désinfection est réalisée par voie oxydative au chlore (ou chloramine et dioxyde de chlore) ou à l'ozone. L'étape de chloration a lieu en fin de filière donc après coagulation, alors que l'ozonation peut se faire, avant coagulation, en tête de traitement ou en fin de filière. Mais la désinfection de l'eau est souvent accompagnée de la formation de sous-produits de désinfection néfastes à la santé publique. L'oxydation et la coagulation interagissent dans deux sens :

- la coagulation élimine une fraction importante de la MO réactive avec les oxydants comme les précurseurs de THM.

- l'addition d'oxydant avant la coagulation peut influencer les performances de la coagulation. Par exemple, la pré-ozonation peut entraîner une diminution de la dose de coagulant à ajouter[19, 31].

- **Filtration sur Membrane**

La coagulation diminue le colmatage des membranes d'ultrafiltration par la MO dissoute [31].

- **Traitements des Boues**

L'emploi de coagulants minéraux conduit à la production de boues hydrophiles contenant de fortes proportions d'hydroxydes métalliques et des MO. La production de boue peut être réduite (et donc réduction des coûts) en traitant les eaux de faible alcalinité avec un mélange d'aluminium et de polymère cationique organique[22].

I-4 MATERIAUX UTILISES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

Dans cette présente partie, nous ferons une présentation exhaustive des matériaux objets des expériences utilisées lors de la coagulation de la matière organique (les coagulants) ou utilisées pour améliorer la coagulation (l'aide coagulant).

I-4-1 L'ALUN

L'alun, le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, est le coagulant le plus largement utilisé en Algérie. Cependant, l'utilisation de l'alun peut être limitée, particulièrement pendant les périodes de basses températures ou aux niveaux bas de pH. Des concentrations résiduelles relativement élevées en aluminium dans l'eau peuvent présenter un risque sanitaire possible ou d'autres problèmes dans le système de distribution [4]. Ceci peut être évité par ajustement de pH[1].

Le sulfate d'aluminium agit très bien à des pH variant de 5,5 à 6,5, avec des doses allant de 5 à 100 mg d'Al/L, donnant en moyenne à des pourcentages d'élimination de COD, d'UV₂₅₄, de Potentiel de Formation de THM, de turbidité de 25 à 67, de 44 à 77, de 25 à 66 et de 97% , respectivement [1].

L'augmentation de la dose d'alun améliore l'élimination de la MON jusqu'à un certain seuil. Aux doses très élevées (> 100 mg/L), l'élimination de la MON est difficile, suggérant la présence des composants résistants au coagulant (les polysaccharides et leurs dérivés [43]).

D'autre part, il a été remarqué que la fraction hydrophile neutre de la MON est difficile à enlever avec l'addition de l'alun à n'importe quelle concentration. En outre, cette fraction a été observée pour avoir la contribution la plus élevée de carbone organique dissous biodégradable (CODB) à l'eau traitée, ayant de ce fait le potentiel de soutenir la formation de bio-film dans le système de distribution, et contribue également à la formation de THM [21].

I-4-2 LE CHLORURE FERRIQUE

Le chlorure ferrique $FeCl_3$, est généralement utilisé dans les procédés de coagulation. Cependant, la coagulation avec un sel ferrique peut s'accompagner d'une contamination de l'eau (décelable à l'œil nu) et peuvent également poser un risque sanitaire possible ou d'autres problèmes dans le système de distribution [4].

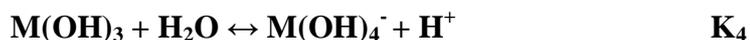
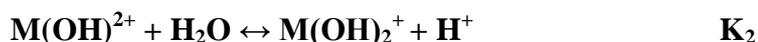
En outre, le pH optimal de coagulation des sels ferriques est entre 4,5 et 6,0 avec un pourcentage d'élimination de COD d'environ 29 à 70% [1, 44]. L'augmentation de la dose de chlorure ferrique jusqu'à 100 mg/L améliore l'élimination de la MON ainsi que le potentiel de formation des THM [1].

▪ **REACTIONS MISES EN JEU**

Lorsque des sels d'aluminium et de fer sont additionnés à l'eau, les ions Al^{3+} et Fe^{3+} s'hydratent et réagissent pour former des espèces monomériques, polymériques et un précipité solide [20, 30]. La réaction d'hydrolyse peut être écrite de la façon suivante:



Pour $x=1$, une série de monomères peuvent se former selon les équilibres suivants:



Une solubilité constante pour l'hydroxyde en métal est nécessaire également:



Beaucoup de formes polynucléaires possibles pourraient être considérées. Pour l'Al, celles-ci incluent $Al_2(OH)_4^{2+}$ et $Al_3(OH)_4^{5+}$. Des espèces équivalentes pour le Fer existent [32, 35]. Du point de vue de la coagulation avec des sels simples d'Al et de Fe, seulement les produits monomériques d'hydrolyse et le précipité amorphe d'hydroxyde doivent être considérés.

I-4-3 L'HYDROXYAPATITE ISSUE DES ECAILLES DE POISSON « OBLADA MELANURA »

I-4-3-1 GENERALITES

Le terme général «apatite» est donné à quatre types de composés : la fluoroapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) qui est la plus répandue, la chloroapatite ($Ca_5(PO_4)_3Cl$), l'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$), et la bromoapatite ($Ca_5(PO_4)_3Br$). Les cations Ca^{2+} constituant les réseaux cristallins des apatites peuvent être remplacés par différentes cations tels que Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} ; tandis que les oxyanions AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HPO_4^- , $P_2O_7^{2-}$, SO_4^{2-} , et SiO_4^{4-} peuvent remplacer PO_4^{3-} [45].

Les apatites existent naturellement soit sous forme de roches phosphatées [46]; soit sous forme de tissu solide constituant des écailles de poisson, des os et de l'émail dentaire, et il est,

dans ce cas constitué essentiellement d'hydroxyapatite[47]. Parmi les apatites précitées, l'hydroxyapatite issu des écailles de poisson a suscité l'attention des chercheurs, grâce à ses diverses propriétés et son importance.

L'étude des nano-cristaux d'hydroxyapatite, par spectroscopie IR et par RMN, a révélé la présence d'un environnement non apatitique –distinct du domaine apatitique- qui héberge des ions PO_4^- , CO_3^- et Ca^{2+} . Il a été suggéré que ce domaine hydraté serait localisé à la surface de l'hydroxyapatite, il aurait comme fonction d'abaisser l'énergie à l'interface en milieu aqueux. Il a été démontré aussi que ce domaine hydraté constitue une étape d'un processus complexe de maturation des cristaux d'hydroxyapatite. Ce domaine hydraté de l'hydroxyapatite est à l'origine de propriétés importantes, qui s'ajoutent à celles issues de sa structure [48].

I-4-3-2 PROPRIETES DES HYDROXYAPATITES

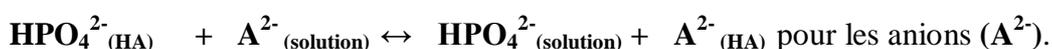
Mises à part ses propriétés mécaniques, représentées essentiellement par sa rigidité, les autres propriétés sont :

- **La stabilité chimique**

L'hydroxyapatite est d'une très grande stabilité à divers pH, elle est soluble en solution acide, d'une solubilité très faible dans l'eau distillée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration en électrolytes. La vitesse de solubilité de l'hydroxyapatite est fonction de nombreux paramètres comme la différence de forme, la porosité, la taille des cristaux,...[49].

- **Adsorption et capacité d'échange de la surface**

Les ions qui se trouvent dans la couche hydratée de l'hydroxyapatite y sont maintenus avec des liaisons faibles ; ceci rend possible l'échange de ces ions contre des ions du milieu aqueux environnant. Il a été démontré que l'équilibre d'échange ionique s'établit rapidement au bout de quelques minutes, et que chaque échange se fait entre un ion du solide contre un ion de solution, sans altération de la composition de l'hydroxyapatite ni de sa stœchiométrie [47]. Les mécanismes proposés pour ces échanges sont :



En plus de sa capacité d'échange d'ions, l'hydroxyapatite est connue par son pouvoir adsorbant vis-à-vis de solutés organiques et inorganiques. On cite que ces adsorptions sont généralement irréversibles, tel est le cas des apatites minérales qui confinent des éléments métalliques dans leurs réseaux presque indéfiniment [45].

- **La charge de surface**

Une propriété très importante de l'hydroxyapatite est son pH de point de charge nulle (pH_{PCN}), qui est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. La valeur de ce pH_{PCN} diffère selon les caractéristiques de surface de l'hydroxyapatite, qui sont, elles-mêmes, fonction de la méthode d'obtention. Ainsi, en dessous de ce pH, l'hydroxyapatite sera chargée positivement, et au-dessus, elle sera chargée négativement[47].

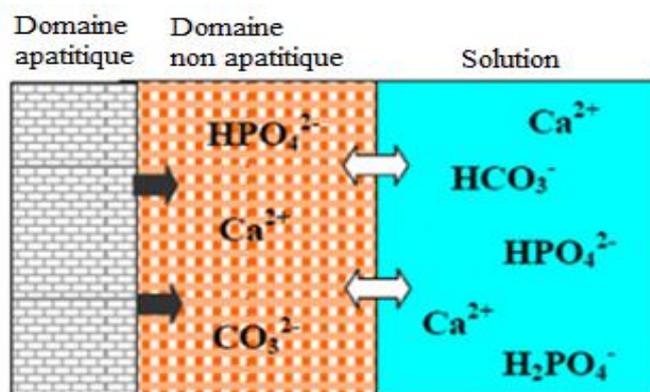


Figure I-7. Modèle schématique d'une nano-cristal-apatite et de l'interaction avec les fluides environnants[47].

Cette propriété de surface permet à l'hydroxyapatite de retenir à sa surface différents solutés, tels que les cations métalliques qui s'y adsorbent par complexation à la surface et co-précipitation[45].

I-4-3-3 APPLICATIONS DES HYDROXYAPATITES

On distingue deux majeures applications de l'hydroxyapatite :

- **Application dans le domaine biomédical :** L'hydroxyapatite est le matériau de base utilisé pour l'implantation de tissus durs au remplacement des tissus osseux ou des dents ; et ce grâce à sa bonne affinité aux tissus naturels[50].

- **Applications dans le domaine environnemental :** Les hydroxyapatites ont montré leur efficacité à retenir différentes espèces polluantes à partir des eaux ou des sols pollués. Ainsi, les cations métalliques tels que Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} sont adsorbables [46, 51]. Les composés organiques [52] et les molécules anioniques tels que les sélénites radioactives (SeO_3^{2-}) sont également bien adsorbées [53].
- **Autres applications :** exemple de l'emploi de l'hydroxyapatite comme adsorbant dans la chromatographie séparative [48]

I-5 PLANS D'EXPÉRIENCES

I-5-1 INTRODUCTION

Lors d'études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables peut être élevé. Les stratégies couramment employées pour mener à bien ces expérimentations sont souvent informelles, et elles peuvent conduire à un nombre de résultats difficile à exploiter. Pour optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, le recours à la méthode des plans d'expériences est d'une grande importance.

I-5-2 METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

La méthode des plans d'expériences n'est pas une technique nouvelle, elle date en fait du début du siècle avec les travaux de Fisher en 1925. Les premiers utilisateurs de ces méthodes furent des agronomes [54].

Les plans d'expériences font partie de la chimiométrie (méthodes statistiques et mathématiques appliquées à la chimie). Elle permet de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction de facteurs de variabilité, selon un modèle présumé [55].

- **Quelques définitions**

Le facteur : On qualifie de facteur toute variable, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée.

Le facteur **significatif** est un facteur qui, lorsqu'il varie, modifie la réponse du système, contrairement au facteur **non significatif** qui n'a aucun effet sur la réponse du système [54]. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau, la borne inférieure est le **niveau bas**, notée (-1), et la borne supérieure est le **niveau haut**, notée (+1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le

niveau haut s'appelle **le domaine de variation du facteur** ou plus simplement **le domaine du facteur** [55].

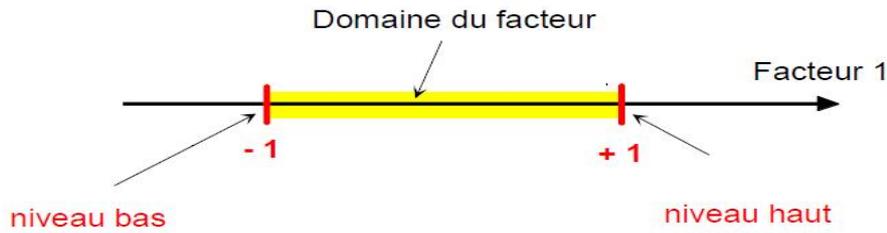


Figure I-8. Schéma représentant le domaine d'étude.

Les valeurs centrées réduites: Lorsqu'on attribue la valeur (-1) au niveau bas d'un facteur et la valeur (+1) au niveau haut, on effectue deux modifications importantes : déplacement de l'origine des mesures et un changement d'unité de mesure. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle **variables centrées réduites** ou **variables codées**.

La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [56-58] :

$$\alpha = \frac{A - \bar{A}}{\text{pas}} \dots \dots \dots (I.1)$$

α : est la variable centrée réduite.

A : est la variable courante.

\bar{A} : est la valeur moyenne des variables courantes

Pas : est la variation entre la position moyenne de la variable est une extrémité du domaine.

L'intérêt de ces variables est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs.

La réponse : La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. La réponse peut être de type quantitatif (poids d'une pièce, dispersion sur 30 pièces) ou qualitatif (impression de chaud et froid, présence ou non de couleur) [54].

I-5-3 TYPES DE PLANS D'EXPERIENCE

Afin de subvenir aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener son étude, différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

- Plans factoriels complets ;
- Plans centrés composites ;
- Plans fractionnaires ;
- Plans de mélanges [54].

I-5-3-1 LES PLANS FACTORIELS COMPLETS A DEUX NIVEAUX 2^k

Ces plans sont les plus simples à réaliser. Ils consistent à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La dénomination 2^k a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux haut et bas des facteurs, et k indique le nombre de facteurs[54].

▪ Construction des plans factoriels complets à deux niveaux

➤ Matrice d'expérience

La matrice des essais à réaliser pour obtenir le plan d'expériences optimal se déduit en des critères permettant d'obtenir les coefficients avec le maximum de précision.

Plus généralement, la matrice d'expériences comporte k colonnes pour les facteurs principaux et 2^k lignes soit 2^k essais. Elle se construit selon la règle suivante:

- colonne du 1^{er} facteur: alternance de -1 et +1
- colonne du 2^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- colonne du 3^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 4 en 4
- colonne du 4^{ème} facteur: alternance de -1 et +1 de 8 en 8
- .
- .
- .
- Colonne du k^{ième} facteur: alternance de -1 et +1 de 2^{k-1} en 2^{k-1}

Et ainsi de suite pour un nombre plus élevé de facteurs. En adoptant ces règles empiriques, la matrice des effets est une matrice de Hadamard. Pour tout plan factoriel complet de type 2^k , il faut calculer :

- K effets principaux
- $2^k - k - 1$ interactions
- 1 moyenne.

La généralisation mathématique de l'étude des plans d'expériences se fait en général par l'utilisation de l'approche matricielle, la matrice des expériences se met sous la forme d'une matrice carrée d'ordre 2^k [57, 58].

➤ **Modélisation**

Le but de la modélisation est de donner un modèle mathématique permettant d'exprimer la grandeur de réponse Y en fonction des quantités x des variables centrées réduites correspondantes aux facteurs étudiés. Dans un plan factoriel à deux niveaux, on suppose que chaque facteur agit linéairement. Le modèle mathématique est :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{m=i+2}^n a_{ijm} X_i X_j X_m + \dots \dots \dots (I. 2)$$

Avec :

Y : la réponse ou la grandeur d'intérêt

a₀ : le coefficient constant du modèle = la moyenne des réponses mesurées

X_i : variable correspondant au facteur i

a_i : L'effet du facteur i

a_{ij} : L'effet de l'interaction entre les facteurs i et j

a_{ijm} : L'effet de l'interaction entre les facteurs i, j et m

Il convient que la forme générale du modèle empirique soit adaptée aux objectifs de l'étude. Différents types de modèles sont envisageables :

▪ **Modèle sans interactions**

Pour un plan factoriel sans interaction, la forme générale de la réponse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \varepsilon \dots \dots \dots (I. 3)$$

Le coefficient **a₀** représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées **Y** à partir des **N** expériences du plan.

$$a_0 = \bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i \dots \dots \dots (I. 4)$$

X_i : Facteur « i »

a_i : Effet du facteur « i »

N : Nombre d'expériences réalisées

n : Nombre de facteurs étudiés

L'effet d'un facteur peut être nul si la variation des réponses passant du niveau bas au niveau haut est sans influence sur le système.

▪ **Modèle avec interactions**

C'est l'action combinée de deux ou plusieurs variables qui s'additionnent à l'effet principal de ces variables. Dans la plupart des cas, les études se limitent au premier ordre (interactions entre deux facteurs). Noté « a_{ij} » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j \dots \dots \dots (I. 5)$$

a_{ij} : Effet de l'interaction $X_i X_j$ [59].

I-5-3-2 PLANS POUR SURFACE DE REPONSE

Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{m=i+2}^n a_{ijm} X_i X_j X_m + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \dots (I. 6)$$

▪ **Plan composite centré**

En présence d'un plan factoriel complet (2^k) et dont le modèle polynomial issu de ce dernier n'a pas pu être validé, la question qu'on doit se poser est : peut-il y avoir des effets quadratiques influant la réponse ?

La détermination de ces facteurs soupçonnés d'avoir un effet quadratique repose entièrement sur l'expérience de l'opérateur. Sachant que pour le plan 2^k le nombre de niveaux pour chaque facteur est de deux. Il est impératif de rajouter d'autres points expérimentaux pour chacun de ces facteurs entièrement différents des autres points et à l'extérieur du domaine (points en étoile) (Figure I-9).

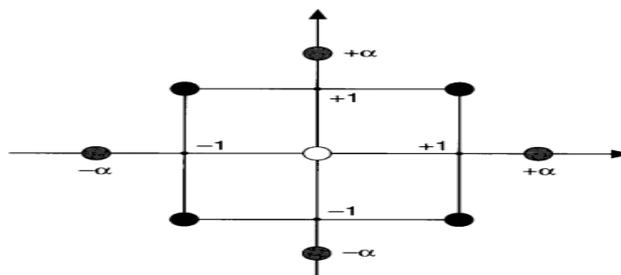


Figure I-9. Distribution symétrique des points d'expérience.

Un plan composite centré est défini par :

- un plan factoriel complet 2^k ,
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique,
- deux points en étoiles par paramètre et positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α centre du domaine.

Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse. Le nombre total d'essais devant être menés, N , va dépendre du nombre de facteurs k étudiés et du nombre de répétitions au centre du domaine, n_0 [59] :

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n_0 \dots \dots \dots (I.7)$$

Tel que :

- 2^k : Le nombre des essais pour le plan factoriel,
- $2 \cdot k$: Le nombre des essais appelé en " + a " et " - a ".
- n_0 : le nombre des essais au centre du domaine.

Position des points en étoiles : La propriété d'iso-variance par rotation est une condition nécessaire à l'obtention d'une précision uniforme. La propriété d'iso-variance par rotation pour un plan composite centré est remplie, si [60, 61] :

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \dots \dots \dots (I.8)$$

I-5-4 VERIFICATION DE LA VALIDITE DU MODELE

I-5-4-1 Le coefficient de détermination (R^2 , et R^2 ajusté)

Le coefficient de détermination R^2 est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 et 1, il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

Si $R^2 = 1$, cela indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

$$R^2 = \frac{SCE}{SCT} = 1 - \frac{SCR}{SCT} \dots \dots \dots (I.9)$$

Le Coefficient de détermination ajusté tient compte du nombre de variables. La qualité du modèle est d'autant meilleure que $R^2_{ajustée}$ sera proche de 1.

$$R^2_{ajustée} = 1 - \frac{\frac{SCR}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}} \dots \dots \dots (I. 10)$$

Soit SCT la somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \dots \dots \dots (I. 11)$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCE, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCR, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCR \dots \dots \dots (I.12)$$

Tel que : $SCE = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ et $SCR = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$

N : nombre des essais réalisés.

P : nombre des coefficients du modèle[62, 63].

I-5-4-2 Analyse statistique des coefficients (Test de Student)

Les différents paramètres du modèle peuvent être analysés statistiquement. L'hypothèse nulle (H_0) est alors étudiée pour chacun des coefficients, selon laquelle ceux-ci sont nuls. Pour ce faire, la statistique t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type de a_i , $\sigma(a_i)$ est alors calculée :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \dots \dots \dots (I. 13)$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur tabulée d'un Student à $(n - p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n - p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t tabulée $(\alpha/2, n - p)$. On rejette H_0 lorsque $t_{obs} > t_{crit}$.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que l'effet en question n'est pas, au risque de 0,05, significativement différent de « 0 » et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse[59].

I-5-4-3 Test de Fisher

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA).

On calcule le ratio:

$$F_{obs} = \frac{SCE/p - 1}{SCR/n - p} \dots \dots \dots (I. 14)$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend $(p-1)$ degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :

Tableau I-3. Analyse de la variance (ANOVA).

Source de variation	Degré de liberté	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	P-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	N-P	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	N-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F_{(\alpha, p-1, n-p)}$ la valeur tabulée au seuil α d'une loi de Fisher-Snedecor à $(P - 1)$ et $(N-P)$ degrés de liberté.

On pose l'hypothèse H_0 , que l'ensemble des paramètres ont une valeur égale à « 0 » et on compare la vraisemblance de cette hypothèse à l'hypothèse alternative H_1 dans le cadre de laquelle les paramètres ont la valeur obtenue après estimation. On retient naturellement l'hypothèse la plus vraisemblable sur la base d'un test statistique.

L'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si :

$$F_{\text{obs}} > F(\alpha, P - 1, N - P) \text{ [59].}$$

CHAPITRE II

***MATERIELS ET
METHODES***

Ce chapitre regroupe le matériel et les méthodes employés au cours de l'étude. Les caractéristiques des quatre composés organiques étudiés et les deux coagulants utilisés sont présentés avant d'indiquer les eaux brutes étudiés ainsi que les méthodes analytiques employés.

Les méthodes de préparation et de caractérisation des écailles de poisson « *Oblada melanura* » en poudre (EPP) brute ainsi que le protocole de réalisation des expériences d'adsorption sur EPP brute seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

II-1 MATÉRIAUX

II-1-1 LES COAGULANTS

Deux coagulants ont été choisis pour ce travail. Ce sont les coagulants les plus couramment utilisés dans le processus de traitement d'eau potable.

- **Sulfate d'Aluminium**

Le sulfate d'Aluminium (Alun) a pour formule générale $(Al_2(SO_3).18H_2O)$ est fabriqué par Sigma-Aldrich (USA). Ce coagulant est l'un des coagulants les plus utilisés dans le traitement des eaux.

- **Chlorure de Fer**

Le chlorure de Fer a pour formule générale $(FeCl_3.6H_2O)$ est fabriqué par Chemopharma (United Kingdom). C'est un solide jaune en solution : marron.

Des solutions mères d'alun et du chlorure ferrique ont été préparées avec une concentration de 10 g/L [3] et stockées à une température de 4 C°.

II-1-2 LES EAUX TESTÉES

- **L'eau synthétique**

Quatre molécules organiques ont été choisies pour l'étude de la coagulation dans l'eau synthétique : le phénol (PHL), l'acide salicylique (AS), l'acide phtalique (APH) et les substances humiques (SH).

Ces quatre différents composés organiques ont été employés afin de comparer la variation de la performance de coagulation avec différentes structures chimiques et poids moléculaires

et ainsi prouver le rôle du nombre de groupes fonctionnels carboxyliques et d'hydroxyle sur l'efficacité de d'élimination.

Ces quatre composés organiques utilisés sont tous des solides commerciaux, dont le PHL fabriqué par Biochem Chemopharma (USA), l'AS par BDH et l'APH par Riedel-De Haen AG Seelze-Hannover (Germany). Les SH sont de type Humat Star80–Almedsa Agrochimic (Algérie). Les caractéristiques de PHL, d'ASA, d'APH et des SH sont indiquées dans les tableaux II-1 et II-2.

Tous les essais ont été réalisés avec des solutions préparées par dissolution de composés organiques dans de l'eau distillée pour des concentrations de 5 et 10 mg/L. les valeurs de pH sont fixées selon des études précédentes (pH=5,5 pour le chlorure ferrique [34] et pH=6 pour l'alun [1, 64]). Le pH de la solution a été ajusté en utilisant les solutions de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N.

Tableau II-1. Caractéristiques physico-chimiques des composés organiques étudiés.

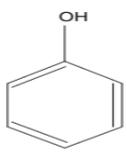
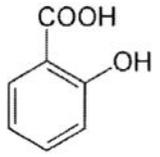
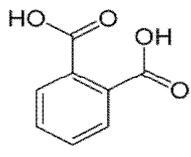
Composé organique	PHL	AS	APH
Formule	C ₆ H ₆ O	C ₇ H ₆ O ₃	C ₈ H ₆ O ₄
Masse molaire (g/mol)	94,11	138,13	166,13
Densité (g/cm ³ , 20 °C)	1,06	1,443	1,593
Hydro-solubilité (g/L, 20 °C)	90	2,0	5,74
Longueur d'onde caractéristique (nm)	270[65, 66]	297[67]	235 [67]
Structure chimique			
K _a	9,89 (20 °C)	2,97 et 13,6 (20 °C)	2,89 et 5,41 (25 °C)

Tableau II-2. Composition des Substances Humiques utilisées.

Matières organiques totales	85%	Magnésium	0,29%	
Extrait humique totale	80%	Fer	0,3%	
Acide humique	65%	H ₂ O	15% max	
Acide fulvique	15%	Hydro-solubilité	100%	
Calcium	1,3%	K ₂ O	8%	

▪ **Les eaux de barrages**

Après la détermination des conditions optimales de coagulation, nous avons réalisé un test sur deux sources d'eau. La première concerne l'eau de barrage Ain Zada, à Bordj Bou Arreridj (figure II-1). Cette eau sera notée (EB_{AZ}).

La deuxième est l'eau de barrage Ghrib, à Ain Defla (figure II-2). Cette eau sera notée (EB_G). Les essais ont été réalisés sur quatre prélèvements d'eaux brutes des deux barrages au cours de la période allant d'Août 2014 à Avril 2015. Le tableau II-3 montre les dates des prélèvements.

Tableau II-3. Dates des prélèvements des échantillons d'eaux brutes des barrages Ain Zada et Ghrib.

Echantillon	Date de prélèvement d'EB_{AZ}	Date de prélèvement d'EB_G
Echantillon 1	27/08/2014	28/08/2014
Echantillon 2	27/11/2014	18/11/2014
Echantillon 3	28/01/2015	29/01/2015
Echantillon 4	30/04/2015	23/04/ 2015

Les échantillons d'eau prélevés sont transportés au laboratoire dans une glacière à 4°C, puis conservés à la même température.

Le barrage Ain Zada est implanté sur l'oued Bou Sellem et draine à l'emplacement du site un bassin versant de 2080km². Il permet d'emmagasiner un volume d'eau de 121,400Mm³ régularisant ainsi un volume 50Mm³ par an, afin d'assurer les besoins en eau potable et industrielles des populations des villes en rapide expansion de la région notamment les villes de Sétif, Bordj Bou Arreridj et El-Eulma.

Le barrage Ghrib est implanté sur l'oued Chélif et draine à l'emplacement du site un bassin versant de 23 300km². Il a une capacité après surélévation de 185 hm³ et un apport moyen annuel de 89 hm³/an. Il assure l'alimentation en eau potable des populations des villes de Médéa, Berrouaghia et Oued Chorfa et l'irrigation du périmètre Haut Chellif. Il assure un transfert vers la retenue de Bouroumi pour le renforcement de l'alimentation en eau potable de la ville d'Alger.

Les principales caractéristiques de ces deux eaux de barrages sont récapitulées dans le tableau II-4. On peut remarquer que l'EB_{AZ} est peu minéralisée et fortement organique (DCO=74,25). Alors que, l'EB_G est très minéralisée et faiblement organique (DCO=16,08).

Tableau II-4. Composition chimique moyenne des eaux de barrage Ain Zada et Ghrib [source ANRH, 2013].

Paramètre	EB_{AZ}	EB_G
Calcium (mg/L)	75,58	190,08
Chlorure (mg/L)	190,42	486,5
Conductivité (µS/Cm)	1233,33	3308,33
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	4,83	-
DCO (mgO ₂ /L)	74,25	16,08
Bicarbonates (mg/L)	157,58	178
Magnésium (mg/L)	36	115,58
MO Acide	14,83	6,12
Sodium (mg/L)	122,67	234,08
Sulfate (mg/L)	189,5	725,33



Figure II-1.Barrage Ain-Zada (B.B. Argeridj).



Figure II-2. Barrage Ghrib (Ain Defla).

II-2 MÉTHODES : PRINCIPES ET PROTOCOLES ANALYTIQUES

II-2-1 COAGULATION EN JAR TEST

Les essais de coagulation ont été réalisés dans un flocculateur de laboratoire (Type Jlt6-Velp Scientifica, Italy) contenant 6 béchers de 1 litre équipés de pales d'agitation plates. La vitesse de rotation est réglable de 10 à 300 tours/minute.



Figure II-3.Essai de coagulation en Jar test.

Dans chaque bécher, le coagulant est injecté sous agitation rapide. Pendant cette phase qui dure 2 minutes, la vitesse est maintenue à 250 tours/minute afin que le coagulant soit mis en contact avec le maximum de polluant avant d'être hydrolysé de façon trop importante.

Vient ensuite une étape d'agitation lente pendant laquelle les pales tournent à 60 tours/minute durant 30 minutes. Cette étape permet la croissance des floccs tout en évitant leur décantation. Les pales d'agitation sont ensuite retirées délicatement de l'eau et les floccs sédimentent pendant 30 minutes. Ensuite, le surnageant est prélevé à l'aide d'une seringue pour l'analyser.

Lors de l'utilisation des Écailles de Poisson « *Oblada melanura* » en Poudre (EPP) comme aide coagulant, les essais ont été réalisés avec un procédé semblable. La masse désirée des Écailles de Poisson « *Oblada melanura* » en Poudre (EPP) a été ajoutée pendant la phase rapide, 30 s après avoir ajouté le coagulant [40].

II-2-2 ANALYSES COURANTES

▪ pH et conductivité

Le pH et la conductivité sont mesurés respectivement avec un pH-mètre Hanna Instruments pH 211 et un conductimètre Hanna Instruments HI 2314.

▪ Spectrophotométrie d'absorption UV

Les mesures d'absorbance UV à 270, 297, 235 et 254 nm pour PHL [65], AS, APH [67] et SH [1], respectivement, sont réalisées par un Spectrophotomètre visible Shimadzu UVmini-1240V. Ces mesures sont effectuées sur les échantillons filtrés à 0,45µm (MILIPORE). Le rendement d'élimination des composés organiques (R %) a été calculé en utilisant l'Eq. (II-1):

$$R \% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (\text{II} - 1)$$

Avec C_0 et C sont les concentrations de PHL, d'AS, d'APH et de SH (mg/L) $t = 0$ minute et $t = 62$ minutes, respectivement.

▪ Turbidité

La turbidité est mesurée avec un turbidimètre WGZ-200 (conforme à la norme ISO7027) étalonné régulièrement avec des solutions stables de Formazine. L'appareil permet de mesurer des échantillons dont la turbidité est comprise entre 0 et 200 NTU.

▪ **Alcalinité**

Il s'agit de la détermination des concentrations en ions bicarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}) et hydroxydes (OH^-) par mesure de l'acide chlorhydrique nécessaire pour amener à pH 8,3 et 4,5 l'échantillon à analyser [68].

La première détermination (pH 8,3) sert à calculer le titre alcalimétrique (TA), la seconde (pH 4,5) sert à calculer le titre alcalimétrique complet (TAC). Généralement pour les eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8,3 le TA est égal à zéro.

▪ **Dosage de la somme du Ca^{2+} et Mg^{2+} (TH) par méthode titrimétrique à l'EDTA**

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau, dans la plupart des cas est surtout due aux ions calcium et magnésium. Le dosage est réalisé par titrage par complexométrie des ions calcium et magnésium avec une solution d'EDTA à pH 10. L'indicateur utilisé est le noir ériochrome T, qui donne une couleur rose en présence des ions calcium et magnésium. Lors du titrage avec l'EDTA la solution vire au bleu [69].

▪ **Dosage du Calcium par méthode titrimétrique à l'EDTA**

Les ions calcium sont dosés par titrage avec une solution aqueuse de l'EDTA à un pH compris entre 12 et 13. L'indicateur utilisé est le murexide, qui forme un complexe rose avec le calcium. Lors du titrage, l'EDTA réagit avec les ions calcium, l'indicateur vire de la couleur rose à la couleur violette [70].

▪ **Chlorures**

Le dosage des chlorures est réalisé par titrage au nitrate d'argent (AgNO_3) en utilisant du dichromate de potassium (K_2CrO_4) comme indicateur (méthode de Mohr).

Les ions chlorures réagissent avec des ions argent pour former du chlorure d'argent (AgCl) insoluble qui précipite. Ce précipité réagit avec l'indicateur (K_2CrO_4) pour former du chromate d'argent, brun rouge (Ag_2CrO_4). L'apparition de la coloration brun-rouge (virage) marque la fin du titrage [71].

▪ **Dosage des sulfates**

Les sulfates sont précipités en milieu acide à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de Tween 20. Les suspensions homogènes sont

mesurées au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm. La courbe d'étalonnage d'absorbance à 650 nm en fonction des concentrations de SO_4^{2-} [14] est représentée dans la figure suivante.

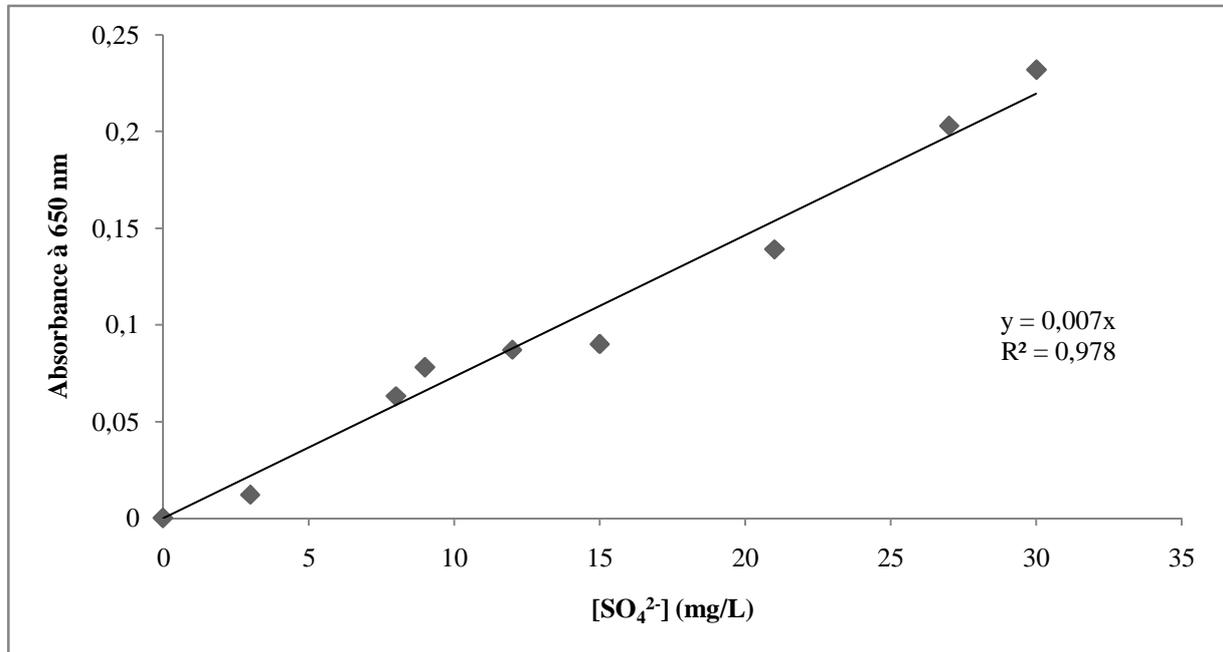


Figure II-4. Courbe d'étalonnage des sulfates.

II-2-3 MÉTHODES DE PRÉPARATION ET DE CARACTÉRISATION DES ÉCAILLES DE POISSON « *OBLADA MELANURA* » EN POUDRE (EPP)

II-2-3-1 OBTENTION DES ÉCAILLES DE POISSON « *OBLADA MELANURA* » EN POUDRE

Les poissons d'*Oblada melanura* ont été pêchés en décembre 2013 dans la région de Dellys (Willaya de Boumerdes, Algérie), puis transportées au laboratoire dans une glacière à 4 °C. Les échantillons ont été conservés au réfrigérateur avant toute utilisation.

Avant de procéder aux opérations analytiques, les écailles sont lavées avec de l'eau distillée pour enlever les sels et les autres impuretés, puis séchées à 105 °C pendant 24 heures avant d'être broyées manuellement en une poudre fine de granulométrie inférieure à 630µm, comme le montre la figure II-5. Ce composé est employé comme aide coagulant sans autre modification.

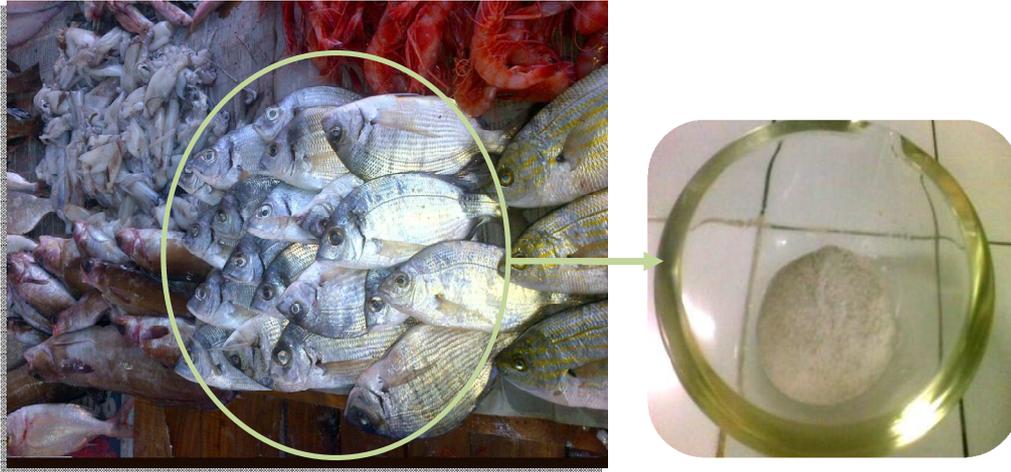


Figure II-5.La morphologie (a) du corps de poissons d'*Oblada melanura* et (b) d'EPP (< 630µm).

II-2-3-2 CARACTERISATION D'EPP OBTENUES

- **Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX)**

L'analyse minéralogique est réalisée par diffraction X dans un diffractomètre de PANalytical, en utilisant le logiciel X'PERT DATA COLLECTOR. Elle permet la détermination de la composition minéralogique qualitative et semi quantitative d'un échantillon. Quand les rayons X frappent une poudre comportant plusieurs espèces minérales, chaque cristal diffracte pour son propre compte, le spectre résultant est la somme des diffractions correspondant à chaque espèce.

- **Caractérisation par Spectroscopie d'Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

Les spectres IR sont obtenus à travers un balayage de 400 à 4000 cm^{-1} d'EPP dans des pastilles de KBr. Une analyse qualitative par FTIR identifie les groupements fonctionnels spécifiques d'EPP est réalisée en utilisant un spectrophotomètre IR à transformée de Fourier de marque MAGNA-IR 560 FT-IR.

II-2-4 PROTOCOLE DE REALISATION DES EXPERIENCES D'ADSORPTION SUR EPP

Les essais d'adsorption ont été réalisés en mode batch. Une quantité déterminée d'adsorbant (EPP brute) est mise en contact, sous agitation de 160 tours par minute, avec une

solution synthétique de composé organique de volume et de concentration connus, pendant 3h.

A des intervalles de temps bien déterminés, les échantillons sont analysés et les résultats obtenus sont exprimés par des graphiques présentant la variation de C/C_0 en fonction du temps.

Avec :

C_0 : Concentration initiale en composé organique dans la solution (mg/L).

C : Concentration résiduelle en composé organique relevée à l'équilibre (mg/L).

CHAPITRE III

***RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

III-1 CARACTERISATION DU BIOMATERIAU (EPP BRUTE)

On s'intéresse dans cette partie à la caractérisation d'EPP brute, les techniques utilisées sont la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

III-1-1 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) (ANALYSE MINERALOGIQUE)

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines. Elle permet d'identifier la composition minéralogique semi quantitative et qualitative d'un échantillon. Le résultat de l'analyse par DRX des phases est un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

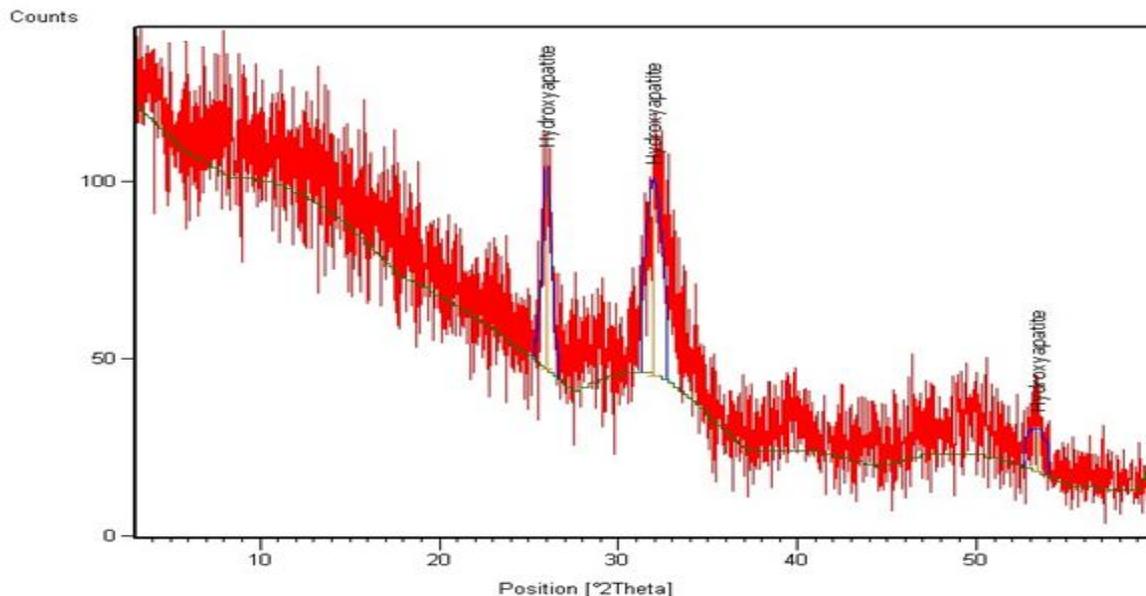


Figure III-1. Spectre de diffraction des RX des phases d'EPP brute.

L'examen préliminaire du diffractogramme de l'EPP brute révèle la présence de pics relativement pointus et larges correspondant au composé inorganique : hydroxyapatite.

La présence de larges pics de diffraction suggère que les cristaux sont petits ou structurellement désordonnés ou tous deux [72], et elle peut correspondre aux structures amorphes. En outre, le degré de cristallinité d'EPP brute de granulométrie inférieure à $630\mu\text{m}$ est assez faible; ces composés sont donc généralement appelés "mal-cristallin" apatites dans la littérature [73, 52].

III-1-2 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE FTIR

La spectrophotométrie IR dans le domaine de l'IR moyen (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure et l'identification des minéraux [74].

L'ensemble des bandes d'absorption, relative à la phase minérale de l'échantillon d'EPP brute étudiée, est examiné et le spectre IR correspondant est présenté dans la figure III-2. Les bandes d'absorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant l'Hydroxyapatite [47, 52].

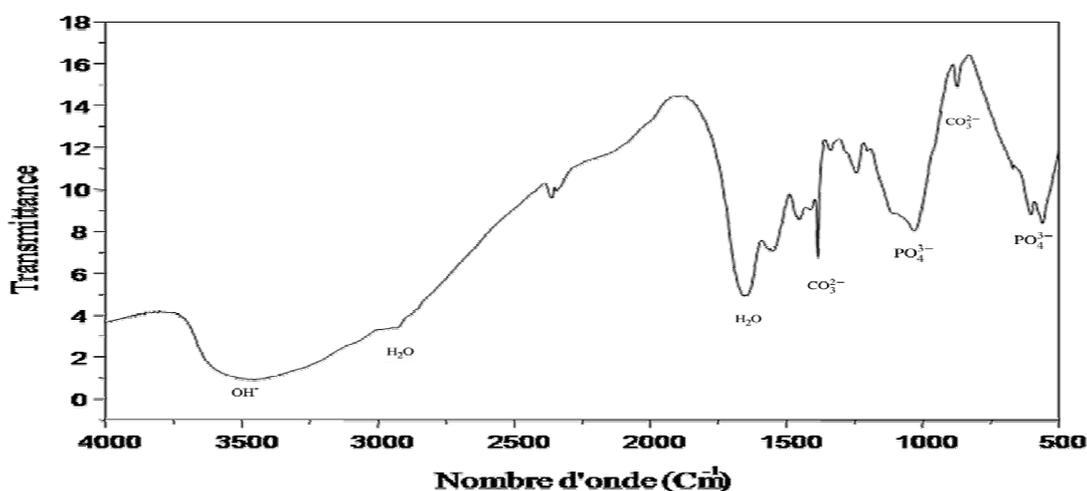


Figure III-2. Spectre FTIR de l'EPP brute.

Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons O-P-O et P-OH. L'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} , OH^- et aussi CO_3^{2-} . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par des pics pour OH^- à $3800,3496\text{ cm}^{-1}$ et celui à 2916 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison P-OH [52, 75]. Un groupe de pics pour PO_4^{3-} à $563, 604$ et 634 cm^{-1} [47, 52, 76], un autre groupe à 1091 et 1043 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison O-P-O [52, 77], et un groupe de pics pour CO_3^{2-} à 875 et $1412-1540\text{ cm}^{-1}$ [75, 78]. La bande de vibration relativement large à 604 cm^{-1} indique que le matériau est faiblement cristallin [52, 76].

La bande à 1650 cm^{-1} est attribuée à l'eau adsorbée entre feuillets [51, 77, 78] et la petite bande à 2365 cm^{-1} a été attribué au bromure de potassium (KBr) [75].

Les résultats de diffraction des rayons X et FTIR indiquent que le composant principal de l'EPP brute est l'hydroxyapatite. Par conséquent, il est prouvé que la structure des matériaux obtenus à partir d'une ressource naturelle, en particulier à partir des écailles de poissons peut accepter de grands degrés de substitution ionique sans modifier leur structure chimique et leur chimie des cristaux [47,77].

Dans le procédé de coagulation améliorée, l'EPP brute considéré comme un adsorbant a été utilisé comme un aide-coagulant pour améliorer l'élimination des SH par coagulation. Le coagulant choisi est le coagulant le plus utilisé dans les usines de traitement de l'eau de surface en Algérie : l'alun.

III-2 ETUDE DU PROCESSUS DE COAGULATION POUR L'ELIMINATION DE PHL, D'AS, D'APH ET DE SH DANS L'EAU

Avant de commencer l'étude de traitement des SH par le procédé de coagulation-floculation amélioré, nous avons jugé important de réaliser une étude préliminaire sur l'élimination de quatre composés organiques par la méthode standard de coagulation-floculation. Il s'agit de l'étude de l'affinité entre les composés organiques et EPP brute, l'influence de la minéralisation et l'effet de l'ajout d'un aide coagulant sur l'efficacité de la coagulation séparément pour bien maîtriser les phénomènes étudiés. L'objectif est de sélectionner les paramètres qui peuvent être influents sur le traitement de la matière organique par coagulation.

III-2-1 EFFET DE LA DOSE DE COAGULANT SUR L'EFFICACITE D'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES

Dans le processus de coagulation, le pH du milieu et la dose de coagulant sont les facteurs les plus importants qui contrôlent l'efficacité d'élimination de la matière organique par coagulation [43, 79].

Au cours de cette étape, nous avons suivi la coagulation en eau synthétique des composés organiques PHL, d'AS, d'APH et des SH, par des doses croissantes de sulfate d'aluminium et de chlorure ferrique.

L'efficacité d'élimination de PHL, d'AS, d'APH et de SH par coagulation se trouve être améliorée en augmentant la concentration des deux coagulants: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (de 3 à 60 mg/L), sans ajustement du pH du milieu.

Comme le montre la Figure III-3, l'efficacité d'élimination de SH augmente avec l'augmentation de la dose de coagulant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et se stabilise à partir de 20 mg/L. En outre, le chlorure ferrique ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) est moins efficace à une concentration supérieure à 20 mg/L, l'efficacité d'élimination des SH diminue progressivement. Cependant, pour des doses plus élevées en coagulant on a une inversion de charge et une restabilisation des colloïdes et les produits colloïdaux sont plutôt difficiles à être retirés par précipitation ou neutralisation de charge [23, 64].

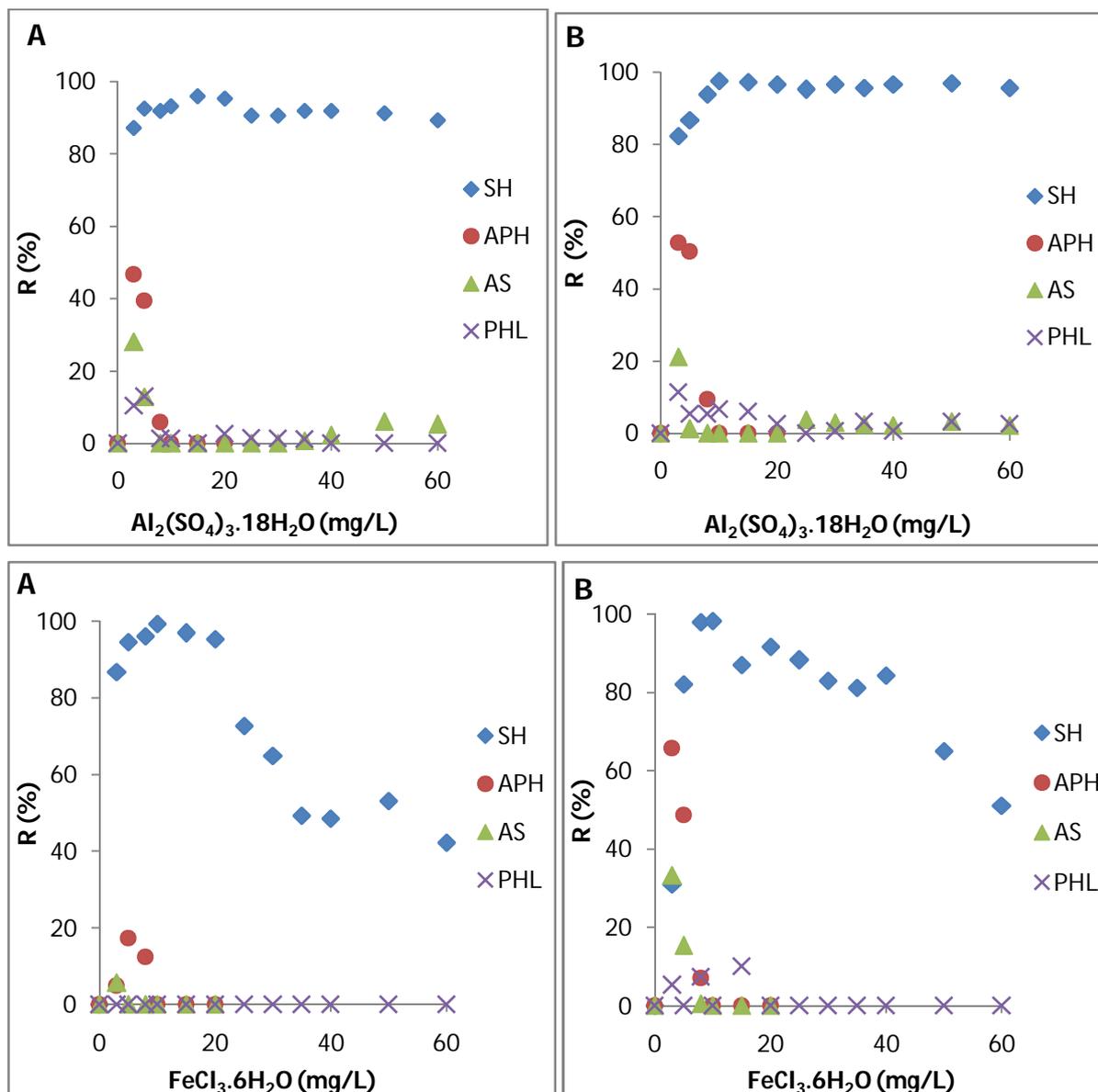


Figure III-3. Coagulation-floculation des quatre composés organiques par $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ et $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, (A) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ et (B) $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, pH de la solution (SH : pH=6,8, APH : pH=4,5, AS : pH=5,5 et PHL : pH=6,5).

Pour les composés organiques avec une simple structure chimique comme le PHL, l'AS, et l'APH, l'efficacité d'élimination pour les deux coagulants est assez similaire. Le rendement diminue de manière significative d'abord avec l'augmentation des doses de coagulant, puis se rapproche d'un plateau à des doses élevées de coagulant pour $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Figure III-3). Ces résultats sont conformes aux études précédentes qui ont montré que les sels de fer et d'aluminium n'ont donné aucune élimination significative de PHL, d'AS et d'APH dans ces conditions opératoires [34, 65].

Ainsi, l'augmentation relative de pourcentage d'élimination d'AS et d'APH à des faibles doses en coagulants (Figure III-3) est bien corrélée avec le nombre de fonctions acides (-COOH). Ceci a été interprété par la complexation entre ces composés organiques et les espèces cationiques solubles d'Al (III) et de Fe (III). En outre, la fonction OH semble diminuer la capacité de complexation de PHL, bien que l'ionisation de ces molécules dépende de leur pKa.

III-2-2 EFFET DE LA DOSE DE COAGULANT SUR L'EFFICACITE D'ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES A PH OPTIMAL DE COAGULATION

Le but de cette étape est d'évaluer les pourcentages d'élimination des quatre composés organiques en eau synthétique à pH optimal de coagulation des deux coagulants : 5,5 et 6,0 pour $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ respectivement [1, 34, 64]. Les essais de coagulation réalisés sur les différents composés organiques testés nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés par la figure III-4.

Dans le cas des SH, nous pouvons affirmer que les SH sont bien éliminées par le sulfate d'aluminium quel que soit le pH du milieu (Figures III-3 et III-4). Pour le chlorure ferrique (figure III-2), on remarque qu'à pH optimal contrairement au pH de la solution les SH sont fortement abattues par coagulation. Il est clair que le pH du milieu choisi est adapté pour l'élimination des SH de l'eau synthétique pour les deux coagulants $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'efficacité d'élimination de PHL, d'AS, d'APH et des SH peut être classée dans l'ordre suivant : SH > APH > AS > PHL, qui est en accord avec des études ultérieures [42, 80]. Ceci peut être expliqué par le nombre de groupements fonctionnels (-OOH et -OH) et par le poids moléculaire des composés organiques étudiés.

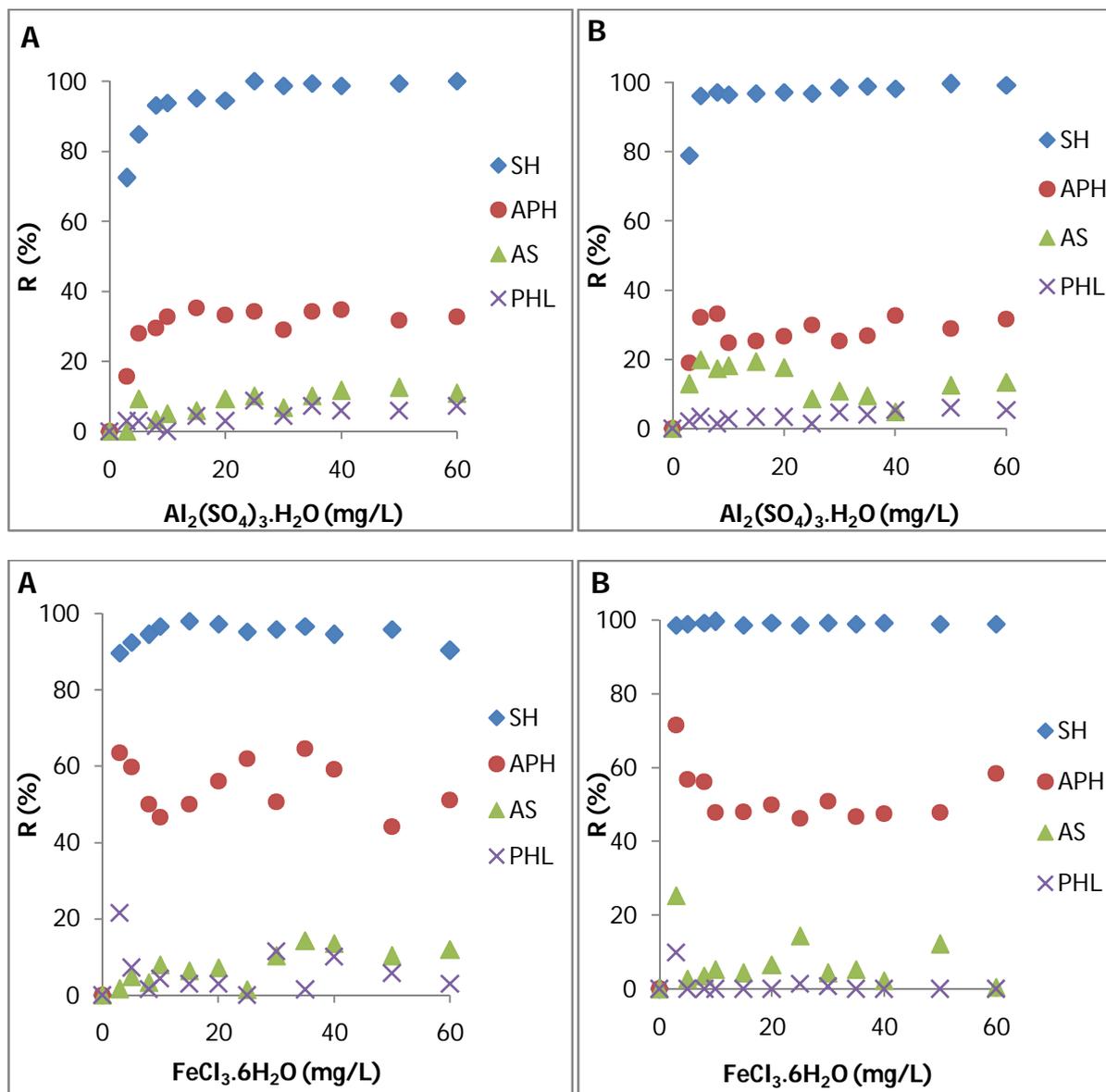


Figure III-4. Coagulation-floculation des quatre composés organiques par $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ à pH 6,0 et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à pH 5,5, (A) $C_0 = 5\text{mg/L}$ et (B) $C_0 = 10\text{mg/L}$.

En outre, pour des concentrations d'alun faibles (moins de 3 mg/L), les substances humiques ne sont pas complètement éliminées. A ces faibles concentrations en alun, les écailles de poissons « *Oblada melanura* » en poudre considéré comme biomatériau est utilisé à des faibles quantités comme aide coagulant.

III-3 ESSAI D'ADSORPTION DE PHL, D'AS, D'APH ET DES SH EN EAU SYNTHETIQUE PAR L'EPP BRUTE

Cette partie a pour but de tester le pouvoir adsorbant de l'EPP brute vis-à-vis les composés organiques. Comme illustre la figure III-5, nous constatons que l'adsorption des SH

et d'APH sur l'EPP brute se fait rapidement. Au bout de 30 minutes de contact, des rendements d'adsorption de 27,31 et 10,56% d'APH sont obtenus pour les deux concentrations initiales 5 et 10 mg/L, respectivement. Pour les SH, des rendements d'adsorption de 74,21 et 46,79% sont obtenues pour les deux concentrations initiales 5 et 10 mg/L, respectivement, après 60 minutes de contact.

Ensuite, une désorption plus ou moins importante est observée, et à la fin le rendement d'adsorption se stabilise à 60 min et 120 min pour l'APH et les SH, respectivement (établissement du palier).

Il en ressort que, quelle que soit la concentration initiale des composés organiques simples et le temps de contact, l'élimination de PHL et d'AS par adsorption sur EPP brute reste quasi nulle. A partir de ces résultats, nous avons pu constater que l'élimination par adsorption sur EPP brute dépend largement de la nature des composés organiques. Ainsi les SH ayant les masses moléculaires les plus élevées et la structure chimique la plus complexe (présence de plusieurs fonctions carboxyles et hydroxyles) sont mieux éliminées pour un temps de contact de 60 minutes seulement.

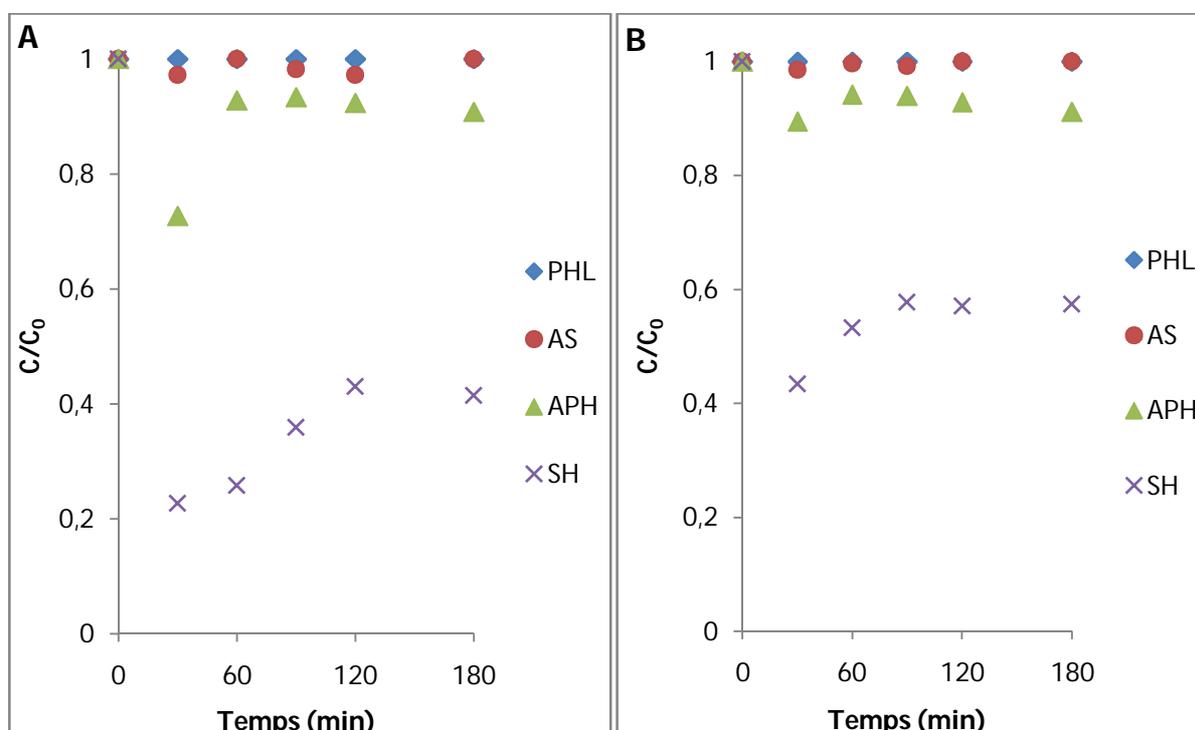


Figure III-5. Adsorption du PHL, d'AS, d'APH et des SH sur EPP brute pour (A) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ et (B) $C_0 = 10 \text{ mg/L}$. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}} = 500 \text{ ml}$, $m_{\text{EPP brute}} = 0,1 \text{ g}$, pH de la solution (SH : pH=6,8, APH : pH=4,5, AS : pH=5,5 et PHL : pH=6,5).

III-3-1 EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION DES SH SUR EPP BRUTE

L'adsorption des composés organiques est un phénomène qui est fortement influencé par le pH, ceci est dû à l'implication de plusieurs mécanismes tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques [72, 76].

Sur la figure III-6, nous remarquons que le rendement d'adsorption des SH sur l'EPP brute augmente d'autant que le pH diminue. Ainsi, à pH acide de 5, le rendement d'adsorption des SH atteint des valeurs d'environ 73,33 et 46,64% au bout de 60 minutes pour les deux concentrations initiales (5 et 10 mg/L), puis il augmente et se stabilise à 120 minutes pour les deux concentrations initiales en SH. De même, à $pH \geq 6,5$, le rendement d'adsorption des SH atteint des valeurs de 38,31 et 20,83% au bout de 60 minutes pour les deux concentrations initiales en SH (5 et 10 mg/L), puis il augmente légèrement et se stabilise au bout de 120 minutes pour les deux concentrations initiales en SH. En effet, une désorption plus ou moins importante est observée à $pH = 5$, et à la fin le rendement d'adsorption des SH se stabilise à 120 min pour les deux concentrations initiales en SH et les deux pH de milieu testés.

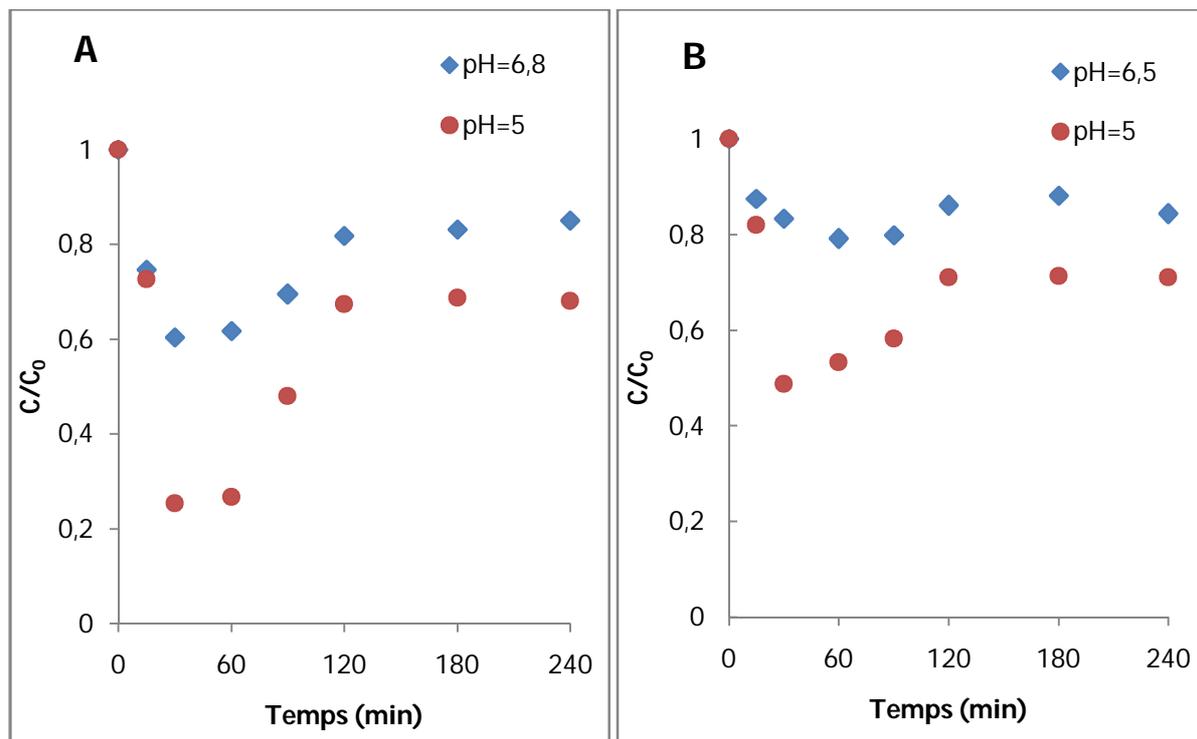


Figure III-6. Adsorption des SH sur l'EPP brute à différents pH pour (A) $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ et (B) $C_0 = 10 \text{ mg/L}$. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}} = 250 \text{ ml}$, $m_{\text{EPP brute}} = 0,75 \text{ g}$.

En outre, à des pH acides les SH protonées [81] tendent à s'échanger contre les ions Ca^{2+} et H^+ du réseau apatitique de l'EPP brute. Or, ils sont en compétition avec les ions H^+ présents en grande concentration dans la solution. Les ions H^+ , de par leur faible taille et donc leur mobilité, se trouvent privilégiés à occuper davantage de sites sur la surface de l'adsorbant. Cependant, aux pH légèrement acides à neutres (6,5 et 6,8), l'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les SH négativement chargées [81] et les ions PO_4^{3-} de l'EPP brute (hydroxyapatite)[47, 52]. L'élimination de SH par ce mécanisme reste à un niveau maximal à de faibles valeurs de pH [53, 76, 77]. D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 5 à 6.

III-3-2 EFFET DE LA CONCENTRATION EN ADSORBANT

D'après les graphes de la figure III-7, une bonne adsorption est obtenue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à 0,8 mg. Au-delà de cette masse (1,2 mg et plus) la concentration à l'équilibre est la même.

L'augmentation de la concentration résiduelle de l'adsorbant en solution avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est principalement attribuée à la saturation de l'adsorbant à des rapports solide/liquide élevés [82].

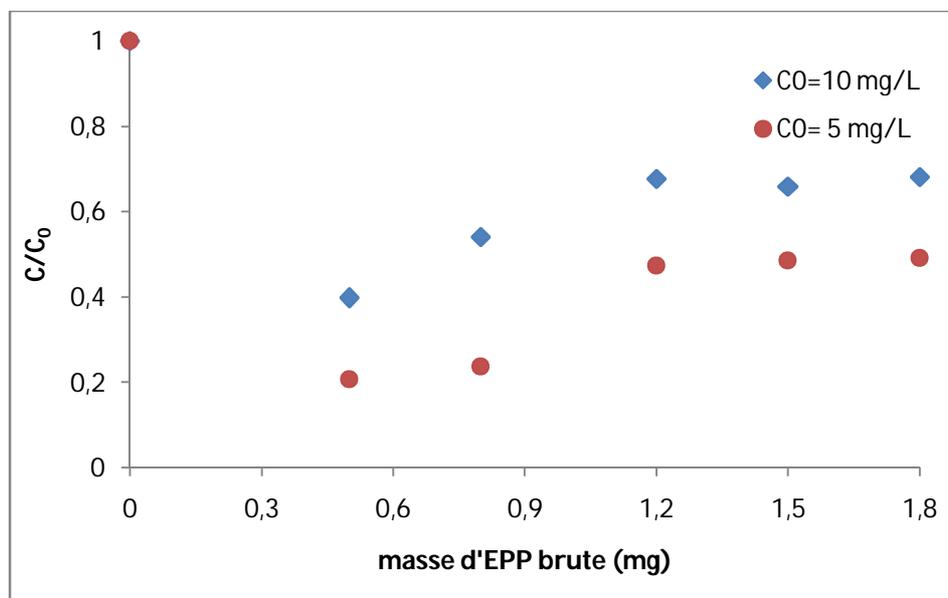


Figure III-7. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption des SH à différentes concentration initiale sur EPP brute. Conditions opératoires : $V_{\text{solution}}=250\text{ml}$, temps de contact = 60min, pH 5.

III-4 L'ETUDE DE LA MINERALISATION DES EAUX DE BARRAGE

III-4-1 INFLUENCE DE LA MINERALISATION DES EAUX SUR L'ELIMINATION DES SH SELON LA COMPOSITION DES EAUX DE BARRAGE

Cette partie a pour but de tester l'effet de présence de divers ions (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} et Cl^-), pris individuellement, sur l'élimination des SH par coagulation au sulfate d'aluminium comme coagulant et l'EPP comme aide coagulant pour réduire la consommation de coagulant et optimiser le procédé de coagulation [22, 83].

Tableau III-1. Gamme de concentrations des ions retenus des eaux de barrage Ain Zada et Ghrib [source ANRH, 2013].

Ions	Gamme de concentration (mg/L)	Sels utilisés
Ca^{2+}	50-250	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cl^-	100-600	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
HCO_3^-	80-260	NaHCO_3
SO_4^{2-}	100-900	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Mg^{2+}	30-150	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Le tableau III-1 donne les gammes de concentrations des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} et Cl^- . Des solutions contenant une concentration fixe de SH (10 mg/L), et des teneurs variables en ions (en accord avec les valeurs du tableau III-1), ont été traitées avec une dose constante de sulfate d'aluminium (20 mg/L ; valeur où le rendement d'élimination des SH est proche de 100%), et une quantité fixe d'EPP brute (1,5mg ; quantité au-delà de laquelle le rendement d'adsorption des SH se maintient constant).

Les graphes de A à E de la figure III-8 permettent de visualiser les effets des différents ions testés sur l'élimination des SH. L'addition d'EPP brute a amélioré la coagulation d'alun pour l'élimination des SH en présence de tous les ions (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} et Cl^-) à pH 5 contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature pour ce qui concerne l'effet des ions SO_4^{2-} , HCO_3^- et Cl^- sur la coagulation des SH [84]. Cette amélioration progressive du rendement d'élimination des SH, serait directement liée à l'effet de l'aide coagulant. De plus, L'efficacité d'élimination des SH est indépendante de la présence de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} et Cl^- , pris individuellement.

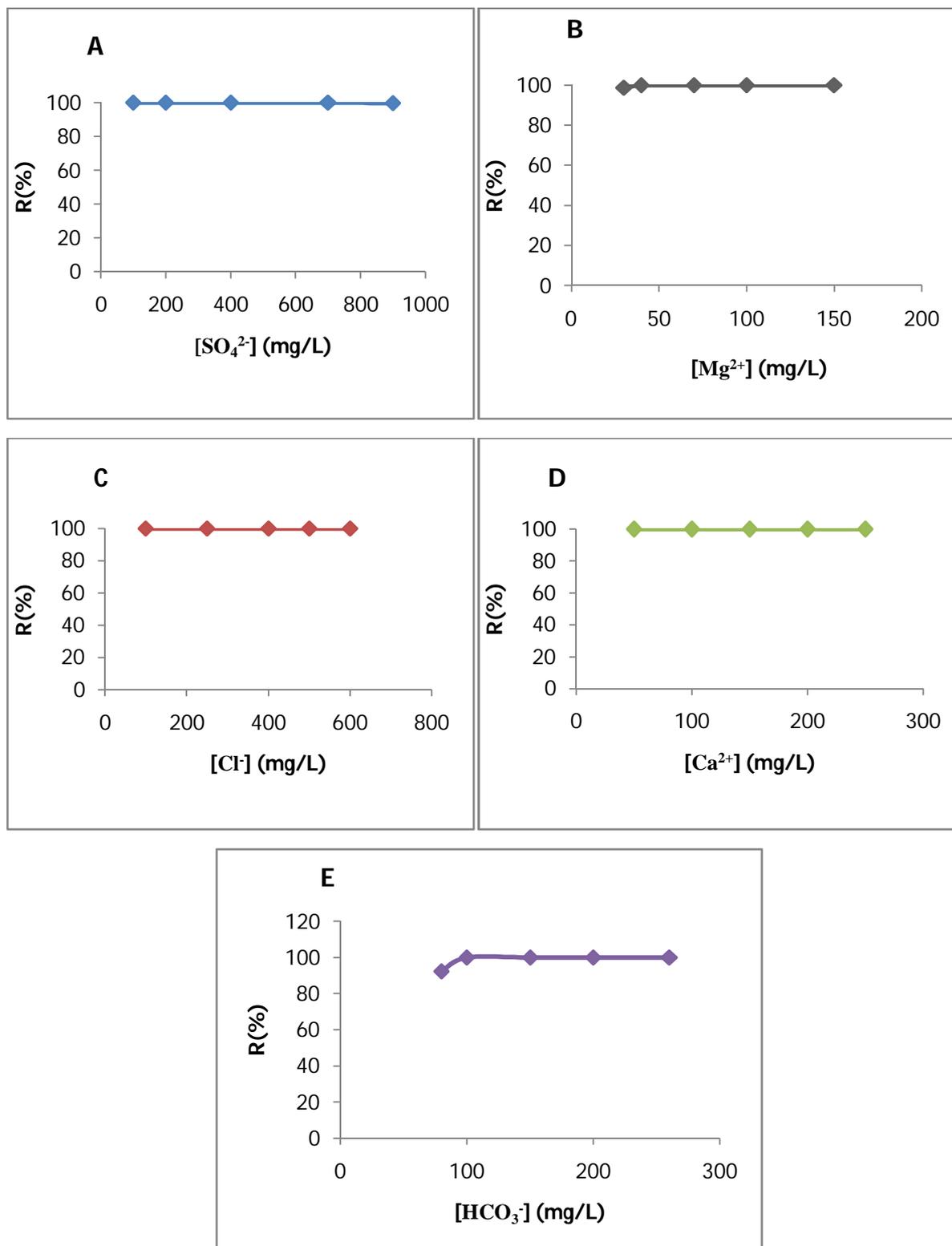


Figure III-8. Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination des SH en eau synthétique : (A) SO_4^{2-} ; (B) Mg^{2+} ; (C) Cl^- ; (D) Ca^{2+} ; (E) HCO_3^- . Conditions opératoires : pH 5, $C_0=10$ mg SH/L, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}] = 20$ mg/L, m EPP brute = 1,5 mg.

III-4-2 ESSAIS DE COAGULATION DES SH EN EAU SYNTHETIQUE MINERALISEE

Le but de cette étape est d'évaluer les pourcentages d'élimination des SH par coagulation des eaux synthétiques chargées en un mélange de sels minéraux susceptibles d'avoir un effet défavorable sur le processus de coagulation au sulfate d'aluminium. Les concentrations choisies sont proches de la composition donnée par l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH, 2013) pour les eaux de barrage Ain Zada et Ghrib.

Pour cela des solutions contenant une concentration fixe de SH, et des teneurs fixes en ions SO_4^{2-} , Cl^- et HCO_3^- (tableau III-2), ont été traitées avec une dose constante de sulfate d'aluminium (20 mg/L), et une quantité fixe d'EPP brute (1,5mg) comme aide coagulant.

Tableau III-2. Composition des eaux synthétiques testées.

N° d'échantillon	1	2	3	4	5	6
Composition	~Ain Zada	~Ghrib	~Ain Zada	~Ghrib	~Ain Zada	~Ghrib
[SH] (mg/L)	10	10	10	10	6	3
[SO_4^{2-}] (mg/L)	120	580	120	580	120	580
[Cl] (mg/L)	310	140	310	140	310	140
[HCO_3^-](mg/L)	-	-	150	140	150	140
pH de la solution	7,18	7,2	7,65	8,12	7,68	7,52
Conductivité ($\mu S/Cm$)	998	1432	1850	1300	1548	1960

Les essais de coagulation réalisés sur les différents types d'eaux minéralisées testées nous ont permis d'aboutir aux résultats donnés dans le tableau III-3.

Le tableau III-3 montre les rendements d'élimination de SH pour les différents milieux de dilutions testées. Le rendement d'élimination des SH par le sulfate d'aluminium en présence d'EPP brute comme aide coagulant est légèrement influencé par la présence des ions. Ainsi, on remarque que le rendement d'élimination des SH diminue avec la diminution de la concentration initiale des SH (cas des échantillons 5 et 6).

Comme le montre le tableau III-3, le pouvoir tampon des eaux synthétiques bicarbonatées calciques croît avec la minéralisation (Echt. 3(b), 4(b), 5 et 6). Ceci implique des différences de pH après coagulation. Ainsi, lorsque le pH de l'essai s'approche de 8 le rendement d'élimination des SH diminue (cas des échantillons 3(a) et 4(a)).

Tableau III-3. Résultats de la coagulation des SH pour les différentes compositions d’eaux synthétiques testées.

N° d'échantillon	1		2		3		4		5		6	
	~Ain Zada		~Ghrib		~Ain Zada		~Ghrib		~Ain Zada		~Ghrib	
			(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)				
pH de l'essai	5	5	7,65	5	8,12	5	5	5	5	5	5	5
[SH] (mg/L)	10	10	10	10	10	10	10	10	6	6	3	3
[SH] résiduelle (mg/L)	0,63	0,22	0,84	0,33	0,89	0,4	0,83	0,4	0,83	0,4	0,4	0,4
R(%)	93,7	97,8	91,6	96,7	91,1	96	86,16	86,16	86,16	86,16	86,67	86,67
pH final	5,15	5,24	7,72	6,41	7,93	6,28	6,52	6,52	6,52	6,52	6,75	6,75
Conductivité (μ S/Cm)	1121	1680	1632	1518	1950	1890	1552	1552	1552	1552	1970	1970

L'augmentation de la concentration des anions provoque en général, soit un déplacement du pH optimal vers les pH acides (cas des SO_4^{2-} et des Cl), soit un élargissement de la zone optimale[30]. Lors de l'hydrolyse de l'Al, la présence d'anions interfère sur la réaction soit en s'intégrant à la place des ions hydroxydes soit en se fixant à la surface de l'hydroxyde formé (cas des SO_4^{2-}) et il se forme ainsi des complexes dont la stabilité et solubilité dépendent principalement de l'affinité de l'anion pour l'aluminium[84].

Selon la littérature, il semble que les ions bicarbonates et sulfates aient un effet bénéfique sur le rendement de coagulation [25, 85, 86] ou l'inhibe [84]. Dans notre cas, l'augmentation de la minéralisation provoque une légère dégradation du rendement qui serait due à l'effet de l'aide coagulant. Par ailleurs, il est probable que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} interfèrent sur le mécanisme de coagulation puisqu'une concurrence entre Al(III) et (Ca^{2+} et Mg^{2+}) diminue les réactions entre les SH et l'Al(III)[87] d'une part et les SH et l'EPP brute d'autre part, d'où la diminution de l'efficacité de coagulation.

Les essais réalisés montrent que plus le pH du milieu diminue moins les résultats obtenus dépendent de la minéralisation, avec cependant la présence de l'aide coagulant pour éviter une demande plus importante en sulfate d'aluminium. La concentration initiale en SH, le pH et l'ajout de l'EPP brute comme aide coagulant sont les facteurs limitants.

III-5 METHODOLOGIE DES SURFACES DE REPONSE ET MODELISATION DE LA COAGULATION DES SH

La modélisation de la coagulation des SH, est l'établissement d'une relation entre les variables d'entrées qui sont les paramètres opératoires et la variable de sortie qui représente dans notre cas le rendement d'élimination des SH.

Les variables d'entrées sont :

- La concentration initiale en SH
- La dose d'alun
- La vitesse de mélange rapide
- La vitesse de mélange lent
- La masse d'EPP brute
- Le pH

Les limites de variation de chaque facteur sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III-4. Limites de variation des facteurs.

Les paramètres étudiés	Unité	Codes	Niveaux		
			-1	0	1
Concentration initial en SH	mg/L	X ₁	5	7,5	10
Dose d'alun	mg/L	X ₂	0,5	1,75	3
Vitesse de mélange rapide	tr/min	X ₃	100	175	250
Vitesse de mélange lent	tr/min	X ₄	20	47,5	75
Masse d'EPP brute	Mg	X ₅	0	0,75	1,5
pH	pH	X ₆	5	6	7

III-5-1 CONSTRUCTION DE LA MATRICE D'EXPERIENCE

Nous avons choisi un plan composite avec interactions qui permet des qualités optimales quant à la prévision de la réponse calculée en tout point du domaine.

Le polynôme de second ordre qui décrit les variations de la réponse en fonction des six facteurs s'écrit sous la forme :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^6 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^6 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=i+1}^6 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^5 \sum_{n=i+2}^6 \beta_{ijn} X_i X_j X_n \quad (III - 1)$$

Avec :

Y : Fonction de réponse.

β_0 : Terme constant du modèle.

β_i : Coefficients du modèle des variables X_i .

β_{ii} : Coefficients du modèle des variables carrées X_i^2 .

β_{ij} : Coefficients du modèle d'interaction du premier ordre entre les variables X_i et X_j .

β_{ijn} : Coefficients du modèle d'interaction du second ordre entre les variables X_i , X_j et X_n .

En général, les interactions d'ordre supérieur à deux peuvent être négligées et donc le nombre de coefficients à déterminer se trouve diminué [25].

Ainsi, le nombre total d'expériences à réaliser = $2^k + 2.k + n_0$.

Tel que :

2^k : Le nombre des essais du plan factoriel,

$2.k$: Le nombre des essais du plan en étoile (appelé en " a " et " $-a$ ").

n_0 : le nombre des essais au centre du domaine.

Pour : $a = 1$, on parle d'un plan composite centré dans les faces[59].Ce plan peut être considéré comme un plan particulier des plans composites centrés :

- La charge expérimentale est la même ;
- Chaque facteur est étudié sur 3 niveaux seulement.

Le plan composite à six facteurs comporte : la partie factorielle qui est un plan 2^6 et comprend donc 64 essais, la partie en étoile comprend 12 essais (6 par axe de coordonnée), et nous pouvons décider que la partie centrale comprendra 4 essais (2 pour le plan factoriel et 2 pour le plan en étoile).

Le tableau III-5 rassemble l'ensemble de $64+12+4=80$ essais, définissant la matrice d'expérience pour les six facteurs envisagés pour déterminer les coefficients si l'on prend en compte toutes les interactions.

Dans notre cas, on suppose que les interactions d'ordre supérieur à 2 sont négligeables, on a donc ici :

- 1 terme β_0 .
- 6 termes β_i .
- 6 termes β_{ii} .
- 15 termes $k(k-1)/2!$ d'interactions du premier ordre β_{ij} .
- 20 termes $k(k-1)(k-2)/3!$ d'interactions du second ordre β_{ijn} .

Ce qui représente 48 effets à estimer :

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \\
 & \beta_{44} X_4^2 + \beta_{55} X_5^2 + \beta_{66} X_6^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{24} X_2 X_4 + \\
 & \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{15} X_1 X_5 + \beta_{25} X_2 X_5 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5 + \beta_{16} X_1 X_6 + \beta_{26} X_2 X_6 + \beta_{36} X_3 X_6 + \\
 & \beta_{46} X_4 X_6 + \beta_{56} X_5 X_6 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \beta_{124} X_1 X_2 X_4 + \beta_{125} X_1 X_2 X_5 + \beta_{126} X_1 X_2 X_6 + \\
 & \beta_{134} X_1 X_3 X_4 + \beta_{135} X_1 X_3 X_5 + \beta_{136} X_1 X_3 X_6 + \beta_{145} X_1 X_4 X_5 + \beta_{156} X_1 X_5 X_6 + \beta_{234} X_2 X_3 X_4 + \\
 & \beta_{146} X_1 X_4 X_6 + \beta_{235} X_2 X_3 X_5 + \beta_{236} X_2 X_3 X_6 + \beta_{245} X_2 X_4 X_5 + \beta_{246} X_2 X_4 X_6 + \beta_{256} X_2 X_5 X_6 + \\
 & \beta_{345} X_3 X_4 X_5 + \beta_{356} X_3 X_5 X_6 + \beta_{346} X_3 X_4 X_6 + \beta_{456} X_4 X_5 X_6 \quad (III-2)
 \end{aligned}$$

Tableau III-5.Matrice d'expériences d'un plan composite centré dans les faces à six facteurs.

N° d'essai	Valeurs codées						La réponse
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R(%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	93
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	74,29
3	-1	+1	-1	-1	-1	-1	34,96
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1	69,31
5	-1	-1	+1	-1	-1	-1	96,5
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	80,28
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	88,81
.							
.							
.							
65	-1	0	0	0	0	0	85,1
66	+1	0	0	0	0	0	61,5
67	0	-1	0	-0	0	0	11,73
68	0	+1	0	0	0	0	49,7
69	0	0	-1	0	0	0	77,46

70	0	0	+1	0	0	0	70,89
71	0	0	0	-1	0	0	86,34
72	0	0	0	+1	0	0	86,38
73	0	0	0	0	-1	0	21,12
74	0	0	0	0	+1	0	50,95
75	0	0	0	0	0	-1	73,7
76	0	0	0	0	0	+1	30,5
77	0	0	0	0	0	0	72,3
78	0	0	0	0	0	0	69,95
79	0	0	0	0	0	0	69,52
80	0	0	0	0	0	0	71,83

III-5-2 ANALYSE DES RESULTATS

L'exploitation des résultats repose sur l'analyse de la variance de la régression, le calcul des estimations des coefficients du modèle, et leurs significations à l'aide du logiciel statistique JMP8.

Les valeurs de tous les coefficients de modèle de la réponse figurent sur le tableau III-7.

Tableau III-7. Coefficients du modèle.

Terme	Coefficient	Terme	Coefficient	Terme	Coefficient
Constante	61,749157	X ₄ *X ₅	0,533125	X ₂ *X ₃ *X ₄	0,6271875
X ₁	-8,811818	X ₁ *X ₆	-7,084063	X ₂ *X ₃ *X ₅	-0,130312
X ₂	2,545303	X ₂ *X ₆	5,4103125	X ₂ *X ₃ *X ₆	-4,422813
X ₃	0,664697	X ₃ *X ₆	-0,489375	X ₃ *X ₄ *X ₅	4,12125
X ₄	1,5418182	X ₄ *X ₆	-2,075	X ₃ *X ₅ *X ₆	3,390625
X ₅	10,887727	X ₅ *X ₆	4,89125	X ₄ *X ₅ *X ₆	0,928125
X ₆	-21,10121	X ₁ *X ₁	15,21118	X ₁ *X ₃ *X ₄	2,1290625
X ₁ *X ₂	1,545625	X ₂ *X ₂	-27,37382	X ₁ *X ₃ *X ₅	0,2815625
X ₁ *X ₃	-2,009687	X ₃ *X ₃	16,08618	X ₁ *X ₃ *X ₆	0,9546875
X ₂ *X ₃	0,7946875	X ₄ *X ₄	28,27118	X ₁ *X ₄ *X ₅	-0,064062
X ₁ *X ₄	2,1153125	X ₅ *X ₅	-22,05382	X ₁ *X ₅ *X ₆	-3,599062
X ₂ *X ₄	1,2178125	X ₆ *X ₆	-5,98882	X ₁ *X ₄ *X ₆	1,3565625
X ₃ *X ₄	0,336875	X ₁ *X ₂ *X ₃	1,3325	X ₂ *X ₄ *X ₅	-2,144063

$X_1 * X_5$	-4,264063	$X_1 * X_2 * X_4$	-2,399375	$X_2 * X_4 * X_6$	1,4084375
$X_2 * X_5$	1,8221875	$X_1 * X_2 * X_5$	0,876875	$X_2 * X_5 * X_6$	-1,915937
$X_3 * X_5$	-0,41125	$X_1 * X_2 * X_6$	-2,90125	$X_3 * X_4 * X_6$	0,58625

III-5-3 ANALYSE STATISTIQUE

L'estimation de chaque point expérimental (réponse mesurée) est calculée et présentée sur la figure III-9 afin de faire une première vérification de l'adéquation du modèle.

L'examen du coefficient de détermination ($R^2=95,04\%$) et du coefficient de détermination ajusté ($R^2 \text{ ajusté} = 91,10\%$) permet une nette amélioration du modèle proposé qui prend en compte des effets simples, des effets au carrés et des effets des interactions de premier et de second ordre.

Généralement, un modèle de régression qui possède une valeur de R^2 supérieure à 0,9 est considéré comme ayant une très forte corrélation. Ces deux paramètres indiquent la bonne qualité d'ajustement du modèle.

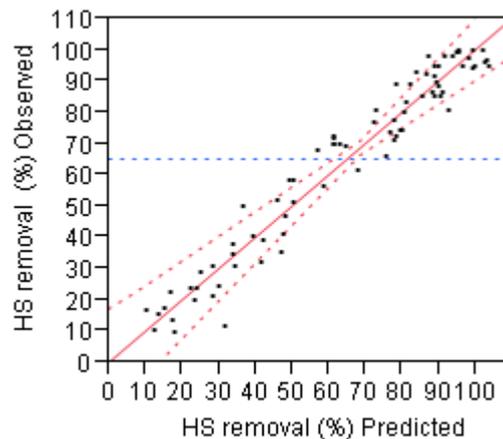


Figure III-9. Représentation graphique des valeurs prévues en fonction des valeurs observées.

III-5-3-1 SIGNIFICATION DES COEFFICIENTS DU MODELE (TEST DE STUDENT)

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t Student de chaque coefficient (t_{obs}) à la valeur critique de Student à n-p degrés de liberté :

Si $t_{obs} > t(\alpha/2, n - p) \rightarrow$ le coefficient est significatif.

Les facteurs d'effets simples, des effets au carrés et des effets des interactions de premier et de second ordre dont la P-value est supérieure à 0,05 sont négligeables. On refait les calculs avec un modèle simplifié, ce modèle ne faisant intervenir que les coefficients significatifs. Pour ce faire, on élimine les coefficients les plus faibles.

Les coefficients de modèle calculés sont affichés dans le tableau III-8. La valeur de chaque coefficient est accompagnée par l'écart type, le rapport t et la valeur de probabilité.

Tableau III-8. Analyse des coefficients du modèle.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
X ₆	-21,10121	1,066674	-19,78	<,0001*
X ₅	10,887727	1,066674	10,21	<,0001*
X ₁	-8,811818	1,066674	-8,26	<,0001*
X ₁ *X ₆	-7,084063	1,083212	-6,54	<,0001*
X ₄ *X ₄	28,27118	5,612518	5,04	<,0001*
X ₂ *X ₆	5,4103125	1,083212	4,99	<,0001*
X ₂ *X ₂	-27,37382	5,612518	-4,88	<,0001*
X ₅ *X ₆	4,89125	1,083212	4,52	<,0001*
X ₂ *X ₃ *X ₆	-4,422813	1,083212	-4,08	0,0002*
X ₁ *X ₅	-4,264063	1,083212	-3,94	0,0003*
X ₅ *X ₅	-22,05382	5,612518	-3,93	0,0003*
X ₃ *X ₄ *X ₅	4,12125	1,083212	3,80	0,0004*
X ₁ *X ₅ *X ₆	-3,599062	1,083212	-3,32	0,0018*
X ₃ *X ₅ *X ₆	3,390625	1,083212	3,13	0,0031*
X ₃ *X ₃	16,08618	5,612518	2,87	0,0064*
X ₁ *X ₁	15,21118	5,612518	2,71	0,0095*
X ₁ *X ₂ *X ₆	-2,90125	1,083212	-2,68	0,0104*
X ₂	2,545303	1,066674	2,39	0,0214*
X ₁ *X ₂ *X ₄	-2,399375	1,083212	-2,22	0,0320*
X ₂ *X ₄ *X ₅	-2,144063	1,083212	-1,98	0,0541
X ₁ *X ₃ *X ₄	2,1290625	1,083212	1,97	0,0557
X ₁ *X ₄	2,1153125	1,083212	1,95	0,0572
X ₄ *X ₆	-2,075	1,083212	-1,92	0,0619
X ₁ *X ₃	-2,009687	1,083212	-1,86	0,0703

$X_2 * X_5 * X_6$	-1,915937	1,083212	-1,77	0,0839
$X_2 * X_5$	1,8221875	1,083212	1,68	0,0996
X_4	1,5418182	1,066674	1,45	0,1554
$X_1 * X_2$	1,545625	1,083212	1,43	0,1607
$X_2 * X_4 * X_6$	1,4084375	1,083212	1,30	0,2003
$X_1 * X_4 * X_6$	1,3565625	1,083212	1,25	0,2171
$X_1 * X_2 * X_3$	1,3325	1,083212	1,23	0,2252
$X_2 * X_4$	1,2178125	1,083212	1,12	0,2670
$X_6 * X_6$	-5,98882	5,612518	-1,07	0,2918
$X_1 * X_3 * X_6$	0,9546875	1,083212	0,88	0,3829
$X_4 * X_5 * X_6$	0,928125	1,083212	0,86	0,3962

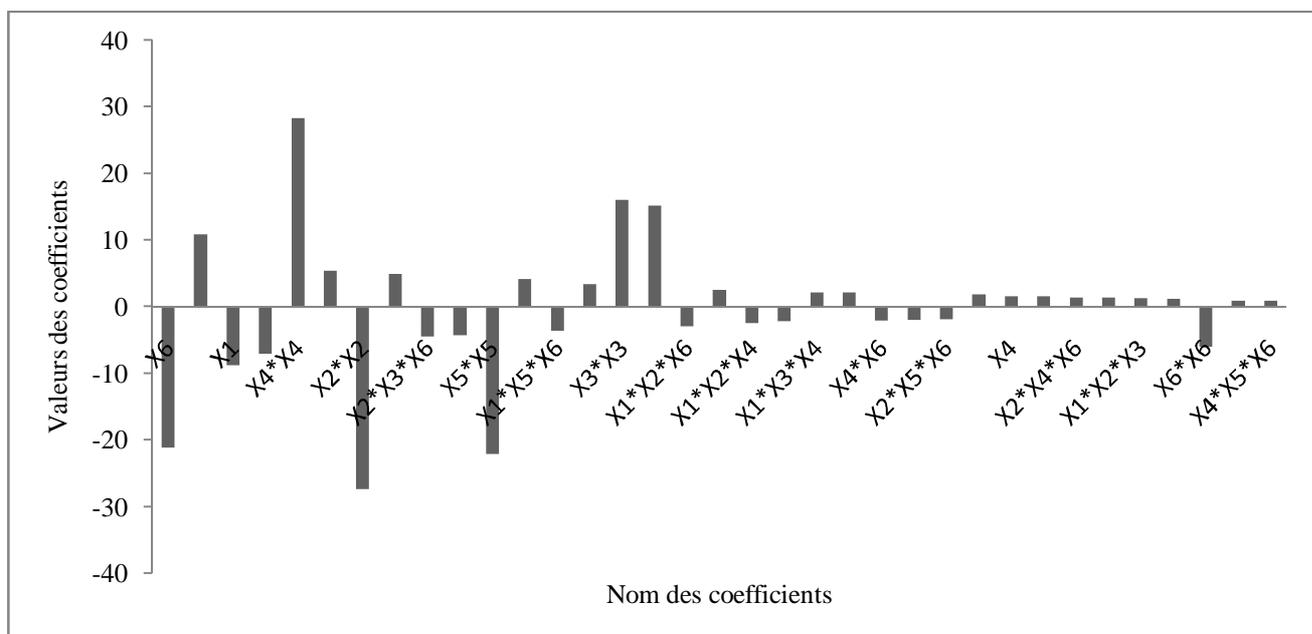


Figure III-10. Illustration du tableau III-8.

En examinant les résultats (tableau III-8 et figure III-10), on s'aperçoit que les facteurs des effets simples, des effets au carrés et des effets des interactions de premier et de second ordre les plus influents sont dans l'ordre suivant : X_6 , X_5 , $X_1, X_1 * X_6$, $X_4 * X_4$, $X_2 * X_2$, $X_5 * X_6$, $X_2 * X_3 * X_6$, $X_1 * X_5$, $X_5 * X_5$, $X_3 * X_4 * X_5$, $X_1 * X_5 * X_6, X_3 * X_5 * X_6, X_3 * X_3, X_1 * X_1, X_1 * X_2 * X_6, X_2$, dont la probabilité (P-value) de ces coefficients est très faible ($<0,05$).

• **AJUSTEMENT DU MODELE**

Les coefficients du tableau III-8 permettent d'écrire le modèle simplifié de la réponse sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} Y = & 61,73 - 8,81X_1 + 2,55X_2 + 1,54X_4 + 10,88X_5 - 21,1X_6 + 15,2X_1^2 - 28,22X_2^2 \\ & + 16,08X_3^2 + 28,26X_4^2 - 22,06X_5^2 - 5,99X_6^2 + 1,54X_1X_2 - 2,01X_1X_3 \\ & + 2,11X_1X_4 + 1,22X_2X_4 - 4,1X_1X_5 + 1,82X_2X_5 - 7,08X_1X_6 + 5,41X_2X_6 \\ & - 2,07X_4X_6 + 4,89X_5X_6 + 1,33X_1X_2X_3 - 2,39X_1X_2X_4 - 2,90X_1X_2X_6 \\ & + 2,13X_1X_3X_4 + 0,95X_1X_3X_6 - 3,59X_1X_5X_6 + 1,1X_1X_4X_6 - 4,42X_2X_3X_6 \\ & - 2,14X_2X_4X_5 + 1,1X_2X_4X_6 - 1,91X_2X_5X_6 + 4,12X_3X_4X_5 + 3,39X_3X_5X_6 \\ & + 0,93X_4X_5X_6 \quad (III - 3) \end{aligned}$$

Les valeurs positives d'effets signifient que l'augmentation de leur niveau conduirait à une augmentation de l'efficacité d'élimination des SH, contrairement aux valeurs négatives, pour lesquelles l'efficacité d'élimination des SH diminue le long du niveau de paramètre.

L'effet le plus significatif est l'effet du pH (X_6) suivi par les effets de la masse d'EPP brute (X_5), de la concentration initiale en SH (X_1) et de la dose d'alun (X_2). Les effets de second ordre de la concentration initiale en SH (X_1) et de la dose d'alun (X_2) ont été plus importants que leurs effets simples. Cela signifie que, une petite variation le long du niveau des variables peut donner une variation significative de la réponse.

III-5-3-2 REPRESENTATION GRAPHIQUE DES EFFETS

Le diagramme des interactions pour le rendement d'élimination des SH indique l'effet d'un facteur au niveau bas et haut d'un autre facteur. L'étude de leur interaction (figure III-11) permet de préciser que quatre effets d'interaction de premier ordre sont significatifs X_1X_5 , X_1X_6 , X_2X_6 , X_5X_6 .

L'interaction entre la concentration initiale en SH et la masse d'EPP brute (X_1X_5) et l'interaction entre la concentration initiale en SH et le pH (X_1X_6) avec des coefficients de valeurs négatives. Cela signifie que l'effet de la concentration initiale en SH est très élevé lorsque la masse d'EPP brute ou le pH est faible.

En outre, les valeurs positives des coefficients d'interaction entre la dose d'alun et le pH (X_2X_6) et entre la masse d'EPP brute et le pH (X_5X_6) signifient que pour une dose d'alun

élevée avec un pH élevé ou une masse d'EPP brute élevé mène à une augmentation de l'efficacité d'élimination des SH. Tous les autres effets d'interaction négligeables sont présentés dans le profil par deux lignes en parallèle ou superposées.

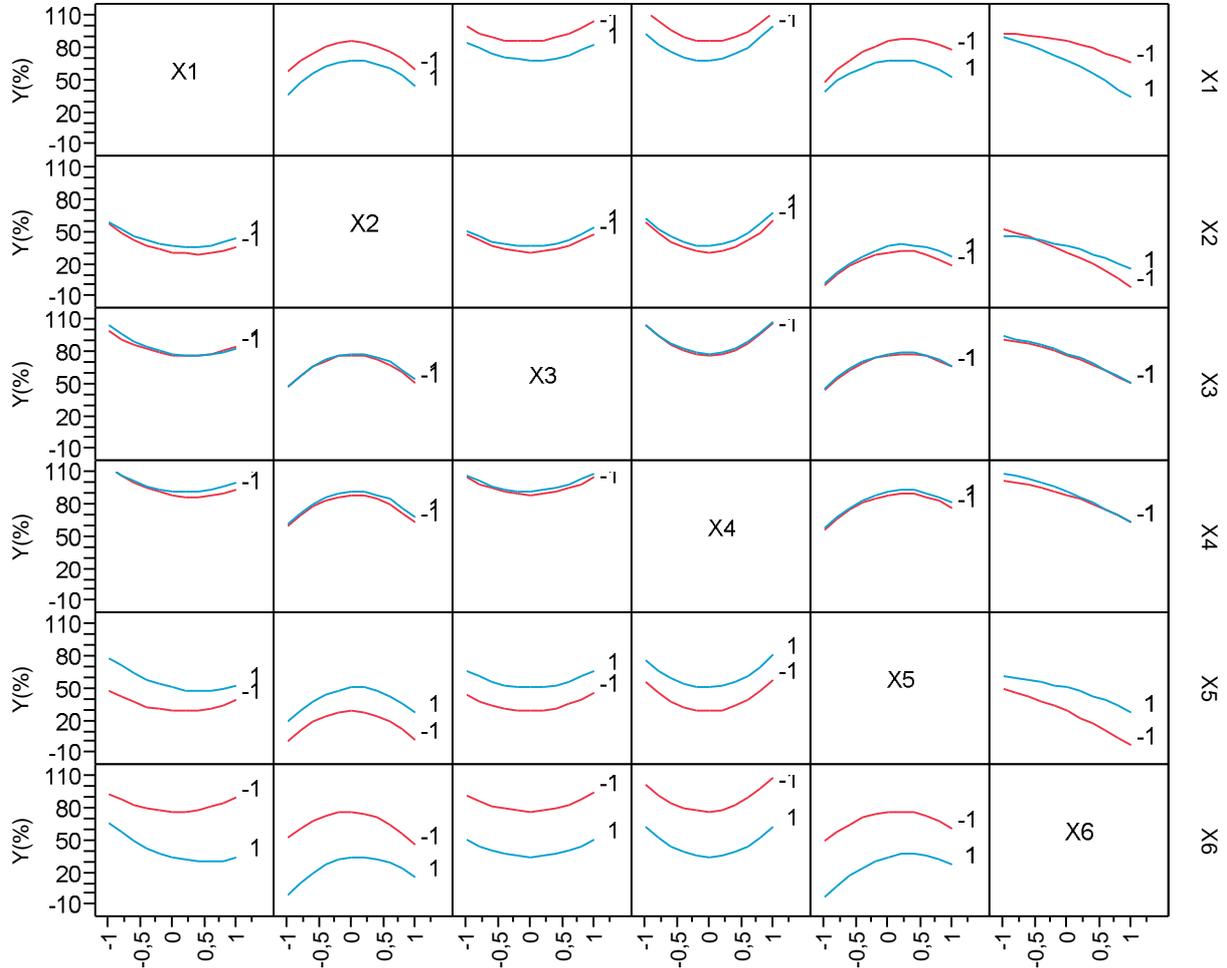


Figure III-11. Diagramme des interactions.

III-5-3-3 ANALYSE DE LA VARIANCE (LE TEST DE FISHER)

Le tableau III-9 résume l'analyse de la variance (test de Fisher) pour la réponse rendement d'élimination des SH. Le test Fisher est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus, il permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux.

Le test-F a indiqué que tous les facteurs et les interactions pris en compte dans la conception expérimentale sont statistiquement significatifs ($P < 0,05$) et que les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. En effet, la valeur F obtenue (24,11) et la valeur faible de probabilité ($< 0,0001$) indiquent que le modèle est significatif et

qu'il est suffisant pour prédire l'efficacité d'élimination des SH dans la gamme des variables étudiées.

Tableau III-9. Analyse de la variance.

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Prob. > F
Modèle	35	63369,524	1810,56	24,1104	<,0001*
Résidus	44	3304,150	75,09		
Total	79	66673,674			

* P<0,05

III-5-3-4 OPTIMISATION PAR SURFACE DE REPONSE ET COURBE D'ISO-REPONSE

Les figures III-12, III-13, III-14 et III-15 montrent les surfaces de réponse (3D) et les courbes d'iso-réponses (2D) de la fonction de réponse prévue à deux variables, les autres variables ont été maintenues dans le centre de l'intervalle.

Dans la figure III-12 l'efficacité d'élimination des SH augmente lorsque la concentration initiale des SH et le pH du milieu diminuent. L'élimination de 89,72% au maximum est obtenue à une concentration initiale des SH de 5 mg/L et un pH de milieu égale à 5,0. En outre, la variation de l'efficacité d'élimination des SH a été analysée en fonction de la dose d'alun et le pH (figure III-13). A haut niveau de la dose d'alun et de pH, la réponse diminue. Une valeur maximale de réponse a été obtenue autour du niveau centrale de la dose d'alun (1,25 à 2,00 mg/L).

L'effet de la concentration initiale en SH avec la masse d'EPP brute sur le rendement d'élimination des SH est présenté dans la figure III-14. Il est clairement démontré que l'élimination des SH est apparemment proportionnelle à l'augmentation de la masse d'EPP brute. Le rendement d'élimination des SH augmente de 44,72% pour une masse d'EPP brute inférieure à 0,25 mg et à 84,72% pour une masse d'EPP brute autour de (0,75-1,25 mg) et avec une faible concentration initiale en SH.

Dans la figure III-15, le rendement d'élimination des SH le plus élevé s'est produit à pH 5,0 et une masse d'EPP brute dans la gamme de (0,6-1,1 mg). On peut déduire qu'à une masse d'EPP élevée et un pH neutre, l'efficacité d'élimination des SH diminue.

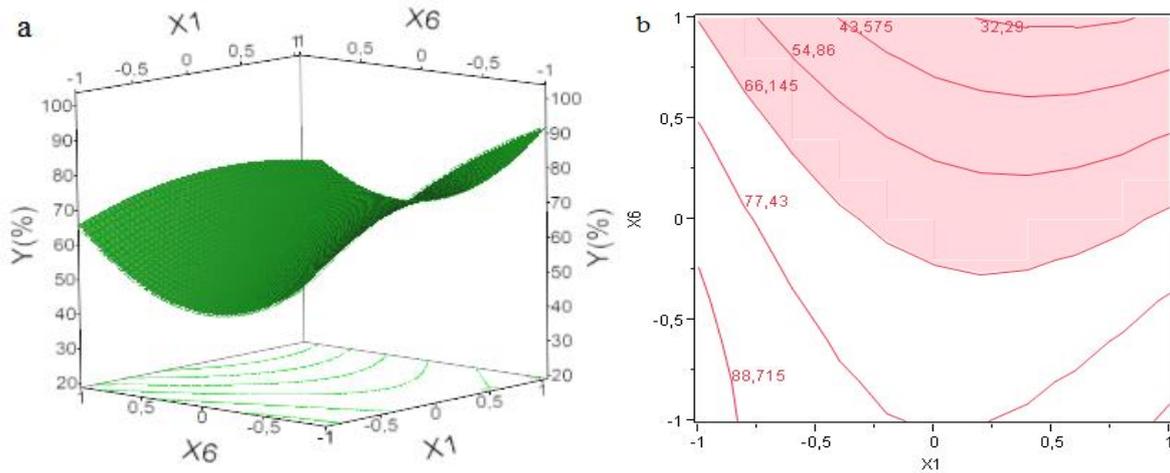


Figure III-12. Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la concentration initiale en SH et le pH.

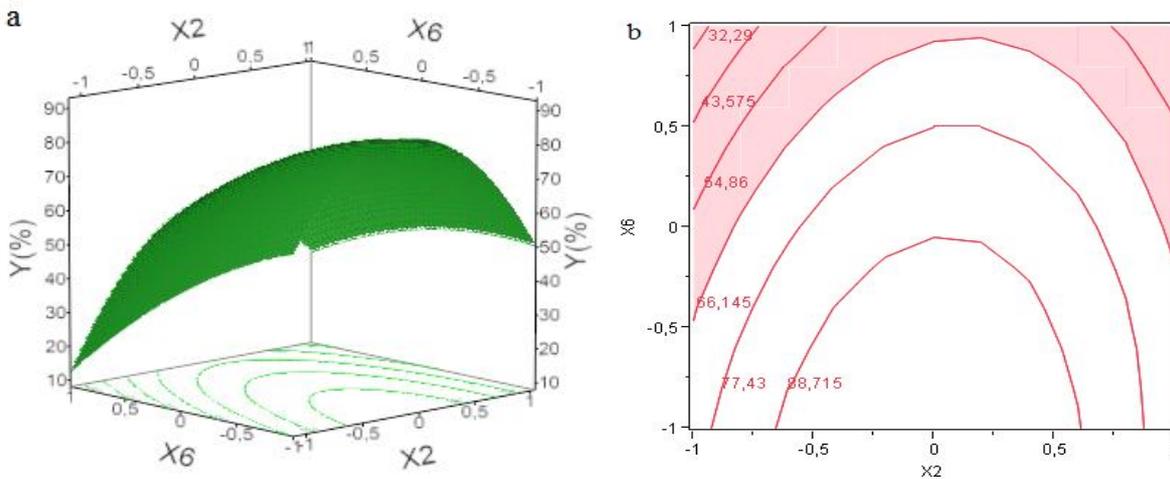


Figure III-13. Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la dose d'alun et le pH.

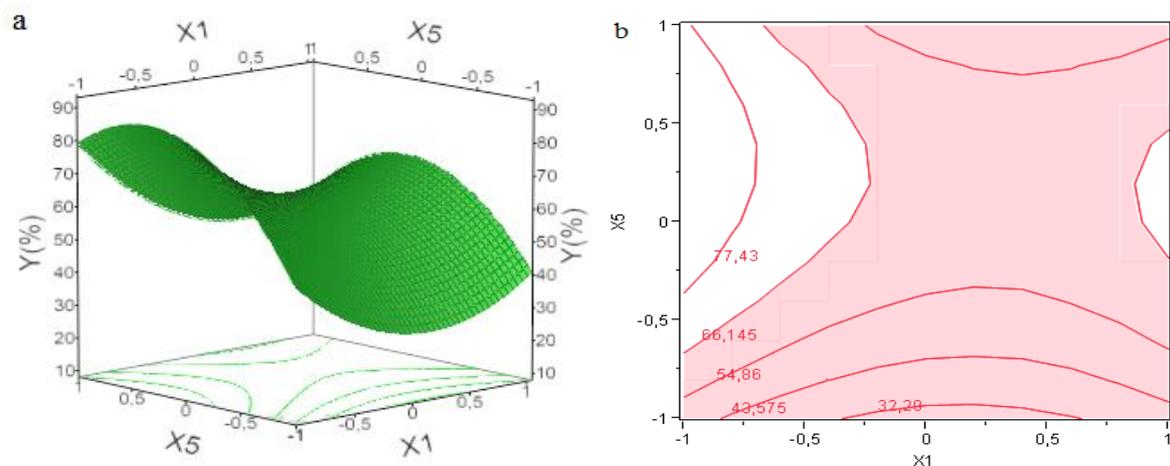


Figure III-14. Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la concentration initiale en SH et la masse d'EPP brute.

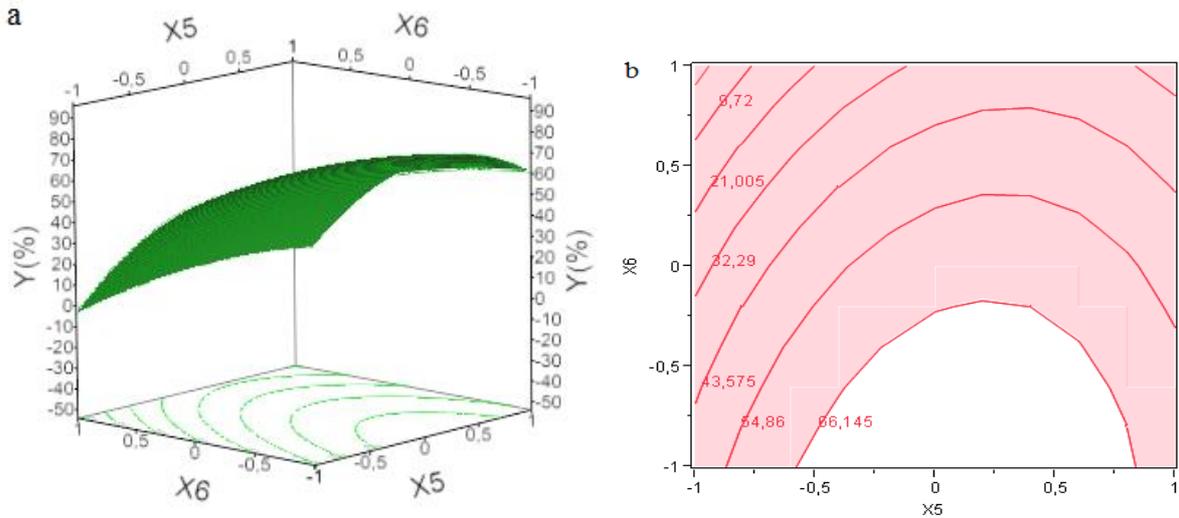


Figure III-15. Surface de réponse (a) et courbe d'iso-réponse (b) de la valeur prévue du rendement d'élimination des SH; Effet de la masse d'EPP brute et le pH.

III-5-3-5 OPTIMISATION PAR LA METHODE DE LA FONCTION DESIRABILITE

Les conditions optimales pour le processus de coagulation ont été déterminées en appliquant la fonction désirabilité.

Comme le montre la figure III-16, le rendement maximal d'élimination des SH (100%) correspondant à une désirabilité maximale qui vaut de 0,96 est obtenu avec les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en SH 10 mg/L
- La dose d'alun égale à 1,09 mg/L
- La vitesse de mélange rapide égale à 250 trs/min
- La vitesse de mélange lent égal à 67,02 trs/min
- La masse d'EPP brute égale à 1,13 mg
- Le pH du milieu égale à 5,0.

Les résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir de surfaces des figures de réponse (3D) et des courbes d'iso-réponse (2D).

Ainsi, l'EPP brute est un aide coagulant efficace pour améliorer le processus de coagulation des SH avec une faible dose d'alun. Ces résultats confirment les travaux antérieurs qui rapportent que de meilleures rendement d'élimination des SH sont obtenus lorsqu'un aide coagulant est utilisé en combinaison avec des coagulants conventionnels [40, 88].

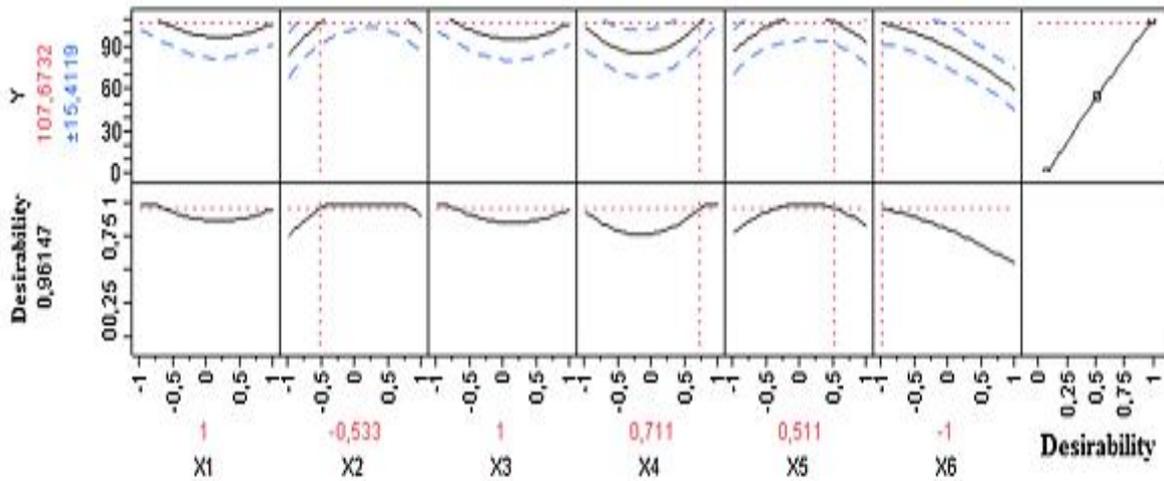


Figure III-16. Fonction désirabilité pour le rendement d'élimination des SH.

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour optimiser le processus de coagulation des SH en utilisant un biomatériau : l'EPP brute comme aide coagulant avec de faibles doses de sulfate d'aluminium.

III-6 APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES POUR L'ELIMINATION DE LA MON DES EAUX DE BARRAGES AIN ZADA ET GHRIB

Dans cette partie, nous avons appliqué les conditions optimales issues du plan d'expérience pour le traitement de la MON des eaux de barrages Ain Zada et Ghrib.

III-6-1 DESCRIPTION DES ESSAIS

Au cours de nos essais, les échantillons des eaux brutes sont coagulés avec une dose de sulfate d'aluminium égale à 1,09 mg/L et après ajustement du pH à 5, elles sont soumises pendant 2 min à une agitation rapide de 250 trs/min. L'aide coagulant d'une masse de 1,13 mg est introduit au début de l'agitation (30 secondes). La vitesse est par la suite réduite à 67 trs/min pour une durée de 30 minutes. Le surnageant est récupéré après un temps de décantation de 30 minutes pour être filtré sur membrane de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

III-6-2 COMPOSITION DES EAUX DE BARRAGES ETUDIEES

Les essais ont été effectués sur quatre prélèvements des eaux brutes des deux barrages au cours de la période allant d'Août 2014 à Avril 2015 (tableau II-3).

Les résultats des analyses de la composition des eaux étudiées sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-10. Composition des eaux brutes étudiées.

Paramètres	N° d'échantillon d'EB_G				N° d'échantillon d'EB_{AZ}			
	1	2	3	4	1	2	3	4
pH	8,33	8,32	8,52	8,62	7,99	8,11	8,05	8,81
Conductivité (μ S/Cm)	2260	1950	2260	1590	1450	1380	1275	610
Chlorure (mg/L)	1349	1704	1065	994	305,3	461,5	390,5	213
Sulfate (mg/L)	574,1	609,58	876,71	594,52	119,4	118,25	126	176,7
TAC (°F)	11	13,75	10	12	12	15	15	17,5
Calcium (mg/L)	83,36	93,37	125,05	72,52	44,18	33,34	38,34	38,34
Magnésium (mg/L)	103,6	36,39	80,87	26,78	8,59	17,69	18,19	22,24
TH (°F)	63,44	38,27	64,48	29,12	14,56	15,6	17,06	16,64
Turbidité (NTU)	0,28	2,03	6,85	0,3	5,03	10,68	21,5	84,2
UV 254nm	0,07	0,069	0,085	0,109	0,123	0,145	0,172	0,3
SH (mg/L)	2,6	2,55	3,15	4,04	4,55	5,37	6,37	11,11

A partir du tableau III-10, le pH est voisin de la neutralité. Par ailleurs, nos résultats ont montré que les conductivités enregistrées correspondent à une minéralisation assez forte; elle peut être due à la contamination par les rejets urbains et industriels ainsi que la géologie des sols traversés.

Les valeurs de la turbidité sont plus ou moins faibles pour EB_G et elles sont plus fortes pour EB_{AZ}; elles pourraient être essentiellement de nature organique.

Les résultats des analyses effectuées donnent des valeurs de dureté plus ou moins élevées. Concernant l'alcalinité elle est souvent bicarbonatée car le pH est généralement légèrement supérieur à 8.3. Le TAC exprime la teneur des bicarbonates dans l'eau. L'analyse des résultats montre des teneurs élevées en chlorure et sulfate ; elle peut être expliquée par la géologie des terrains traversés ou par l'utilisation des pesticides dans l'agriculture ou par une contamination directe par des rejets domestiques.

Le tableau III-10 présente ainsi les valeurs de la charge organique dans les eaux testées. La charge organique présentée par les substances humiques, apparaît comme non négligeable, elle résulte de la pollution naturelle et également d'une pollution exogène (rejets urbains et industriels, pratiques agricoles). Les valeurs de l'absorbance indiquent la présence de composés organiques à structure aromatique.

III-6-3 APPLICATION AUX EAUX DE BARRAGES

Après application des conditions optimales de coagulation sur les eaux de barrages brutes. Des analyses ont été effectuées pour montrer l'efficacité du traitement de coagulation amélioré. L'ensemble des résultats sont présentés dans le tableau III-11 et les figures III-17 et III-18, et qui correspond à l'évolution de la composition de l'eau.

Nous pouvons globalement observer que le rendement d'élimination de la turbidité est important et augmente avec la diminution de la turbidité initiale particulièrement pour l'eau de barrage Ghrib (Figure III-17 (B) et III-18 (B)).

Le suivi du pH final des essais, tel qu'il apparaît dans le tableau III-11, montre une valeur de pH assez proche de 6. Ce qui est prévisible du fait des réactions d'hydrolyse du sulfate d'aluminium.

Tableau III-11. Composition des eaux de barrages traitées.

Paramètres	N° d'échantillon d'EB _G				N° d'échantillon d'EB _{AZ}			
	1	2	3	4	1	2	3	4
pH	5,83	5,78	5,62	5,79	5,64	5,92	5,6	6,58
Conductivité (μS/Cm)	2140	1890	2090	1620	1150	1286	1065	712
UV 254nm	0,062	0,065	0,072	0,082	0,103	0,112	0,1	0,124
SH (mg/L)	2,29	2,4	2,67	3,03	3,81	4,14	3,7	4,59
TAC (°F)	1,5	2	1,5	2,4	2	1,75	2	4
Calcium (mg/L)	83,33	56,68	83,36	66,69	21,67	30,46	33,34	30,01
Magnésium (mg/L)	60,65	27,18	75,81	26,28	6,19	16,93	17,21	15,05
TH (°F)	45,76	21,9	52	19,13	10,4	15,6	15,39	11,64
Turbidité (NTU)	0	0,61	3,29	0,11	2,9	7,78	14,38	73,3

D'après les résultats présentés dans les figures III-17 et III-18, nous observons une augmentation du rendement d'élimination de la MON d'origine humique en fonction de la concentration initiale de la charge organique de l'échantillon pour les deux eaux de barrage testées.

Il est bien connu que les substances humiques (SH) sont le composant principal de la MON dans les eaux de surface, et que les SH peuvent être définies et séparées en acides fulviques plus solubles (AF) et acides humiques moins solubles (AH). Les basses valeurs de l'absorbance de 0,069 à 0,109 de l'eau de barrage Ghrib indiquent que le contenu principal de la MON était des AF de faible poids moléculaire, plus soluble, et hydrophile. Les AF sont donc, plus difficiles à coaguler [36, 89], ce qui explique pourquoi le rendement d'élimination de la MON par coagulation améliorée n'était pas aussi élevé dans le cas de l'EB_G. Une efficacité maximale d'élimination de 24,77% a été obtenue, ce résultat est conforme à des travaux suggérant que dans le cas où les eaux sont faiblement chargées en substances humiques, l'efficacité d'élimination de la MON est relativement basse et probablement <25% [22, 36, 90].

Par contre, les absorbances de 0,123 à 0,3 de l'eau de barrage Ain-Zada indiquent que le contenu de la MON était un mélange de SH et d'autres MON. La MON de l'EB_{AZ} est donc, assez facile à coaguler [36]. Une efficacité maximale d'élimination de 58,67% a été donc obtenue, ce résultat confirme certains travaux qui suggèrent que dans le cas où les eaux sont moyennement chargées en substances humiques, l'efficacité d'élimination de la MON est relativement moyenne de 20-50% [22, 90].

Sachant que la coagulation de la MON nécessite des doses plus importantes en coagulant seul [1, 22], la coagulation en présence de l'EPP brute comme aide coagulant nous a permis d'obtenir des rendements d'élimination appréciables avec une faible dose de sulfate d'aluminium, cette amélioration peut être justifiée par un phénomène d'adsorption supplémentaire sur les sites de la couche hydratée de l'EPP brute en plus de l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium [31, 47, 72].

Les valeurs des rendements d'élimination de la MON indiquent que la coagulation de la MON en eau de surface n'est pas très évidente. Ceci s'explique par la présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium et les SH. De plus la composante minérale de l'eau testée et surtout les anions de type chlorures et sulfates

pourront défavoriser l'élimination des SH et les rendements d'élimination semblent diminuer globalement au fur et à mesure que la composante minérale de l'eau est importante. Il est difficile de préciser la part prise par chaque paramètre d'une manière individuelle ou par des effets synergiques. Par exemple, les ions bicarbonates HCO_3^- , en plus de leur pouvoir tampon, favorisent la formation de l'hydroxyde d'aluminium [25, 86] selon la réaction : $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 3\text{CO}_2$ et ceci est confirmé par la diminution du pH du milieu au cours des essais et celles du TAC des deux eaux de barrage après traitement (tableau III-12, figures III-17 et III-18).

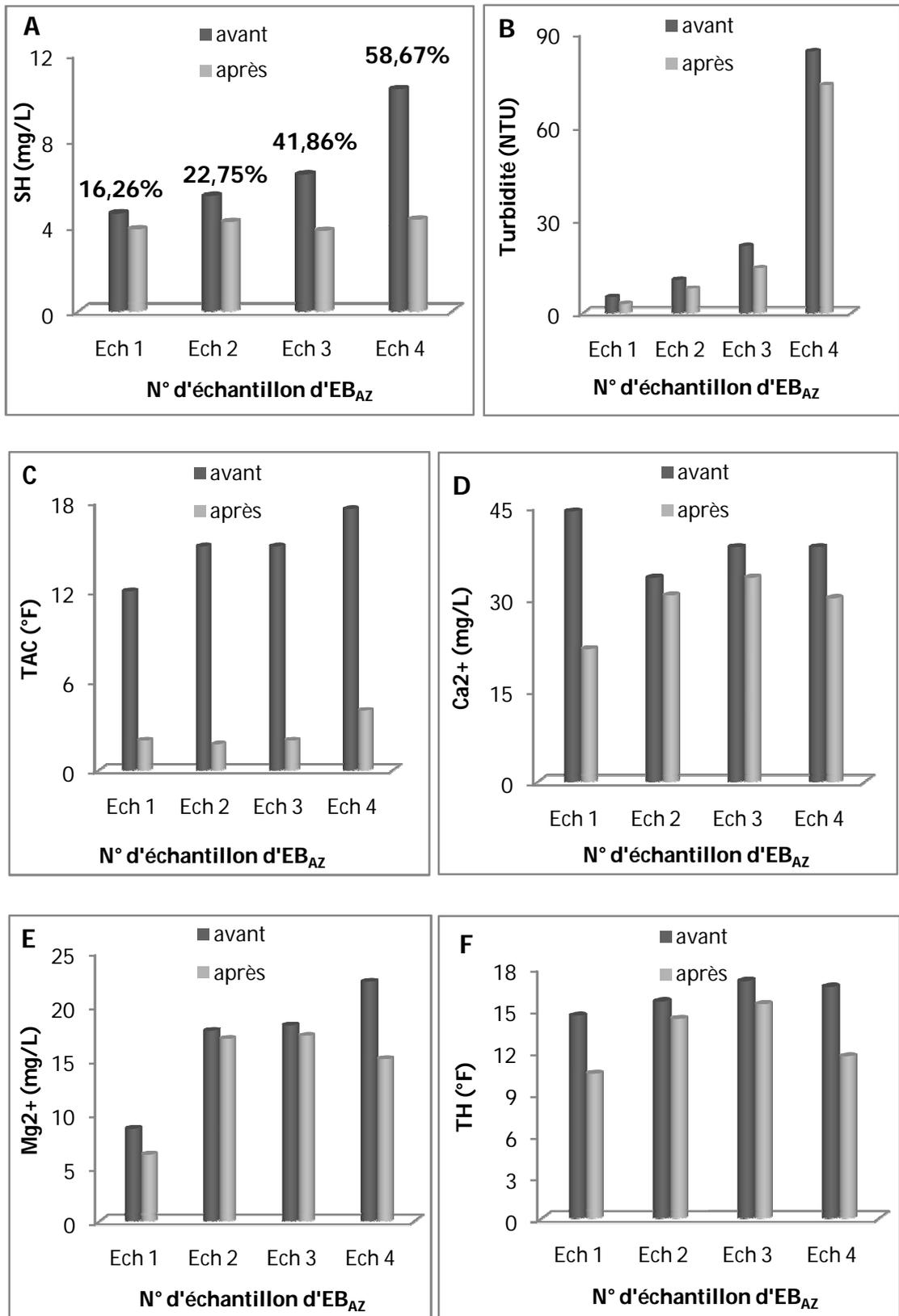


Figure III-17. Evolution de rendement d'élimination de la MON d'origine humique (A), la turbidité (B), le TAC (C), le Ca²⁺ (D), le Mg²⁺ (E) et le TH (F) pour chacun des quatre prélèvements d'EB_{AZ}.

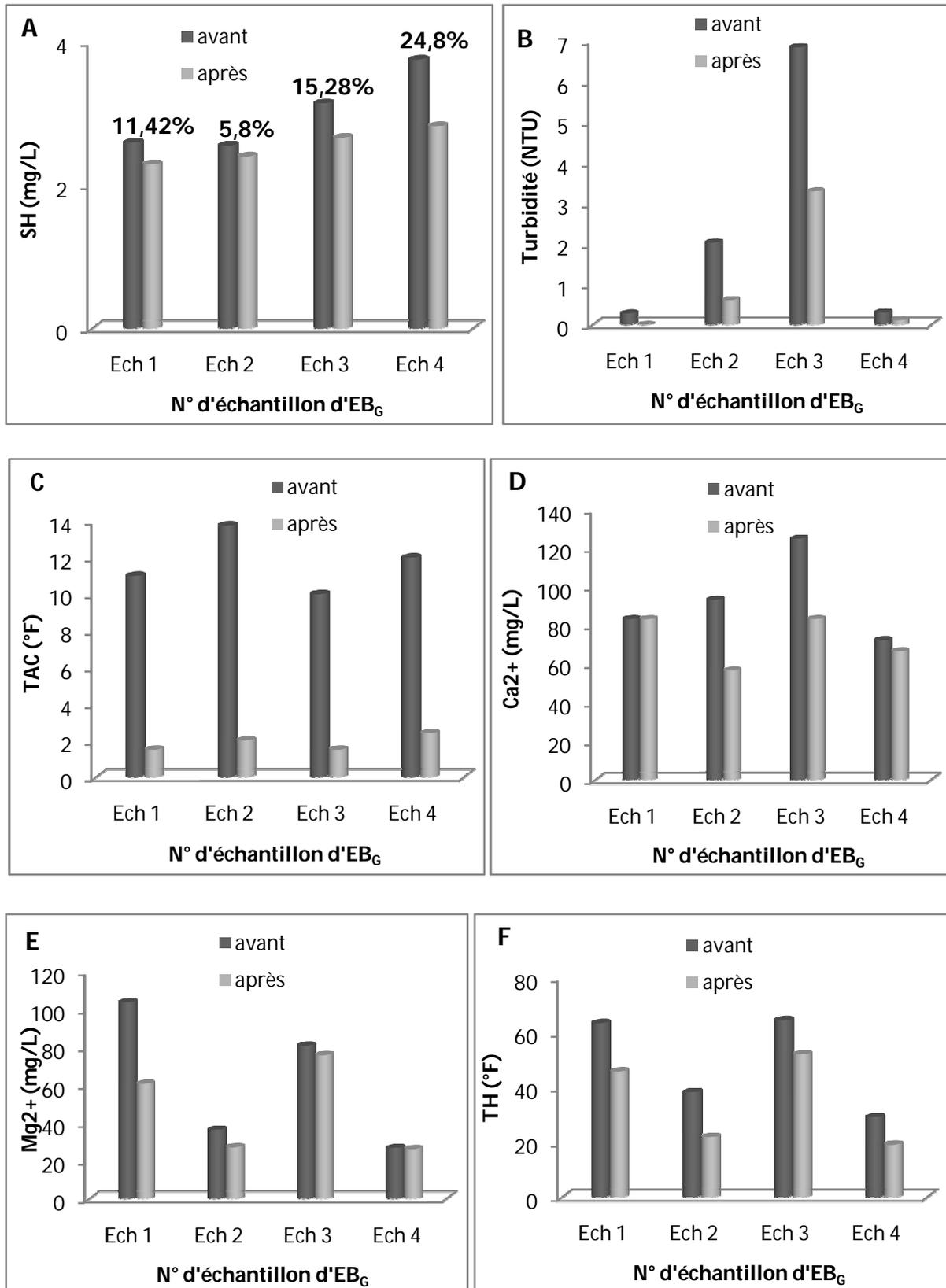


Figure III-18. Evolution de rendement d'élimination de la MON d'origine humique (A), la turbidité (B), le TAC (C), le Ca²⁺ (D), le Mg²⁺ (E) et le TH (F) pour chacun des quatre prélèvements d'EB_G.

***CONCLUSION
GENERALE***

L'objectif de notre travail était la caractérisation d'un nouveau bio-aide coagulant et l'optimisation de la coagulation de la MON contenue dans l'eau de surface par le biais de plan d'expérience.

Dans le but d'apporter une contribution à la protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers l'amélioration de l'élimination de la MON (SH) par un déchet : les écailles de poisson (*Oblada melanura*) à l'état fin (EPP brute $\leq 630\mu\text{m}$) utilisés comme bio-adsorbant et/ou bio-aide coagulant pour limiter l'utilisation des coagulants métalliques.

Les résultats obtenus montrent que l'EPP brute peut être un biomatériau à privilégier, permettant à la fois l'élimination de la matière organique par coagulation et ayant une affinité élevée vis-à-vis de SH.

Ce travail nous a permis de faire une application du procédé sur des solutions de PHL, d'AS, d'APH et de SH en eau synthétique pour lesquelles on a fait varier différents paramètres réactionnels. Ce procédé a été ensuite testé sur deux eaux de barrages algériens, Ain Zada et Ghrib.

Concernant l'évaluation du procédé de coagulation, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à comparer l'efficacité d'élimination de PHL, d'AS, d'APH et de SH par coagulation au chlorure ferrique et au sulfate d'aluminium, et par adsorption sur EPP brute. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la minéralisation de l'eau sur le rendement d'élimination de SH dans plusieurs échantillons d'eau synthétique enrichie en sels minéraux. Ceci, par coagulation au sulfate d'aluminium en présence de l'EPP brute comme aide coagulant.

Les résultats obtenus et leur discussion au cours de cette étape font ressortir les points suivants :

- La nature et le nombre de fonctions acides dans un composé organique influent sur le rendement d'élimination.
- Le rendement d'abattement des substances humiques est important et augmente avec l'augmentation de la dose de coagulant et de la concentration initiale des substances humiques pour les deux coagulants à pH optimal.
- Les résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne l'influence du pH sur l'élimination des SH par adsorption sur EPP brute, indiquent que le rendement

d'abattement optimal est obtenu dans des conditions de pH acide, ce qui conditionne les mécanismes mis en jeu.

- L'utilisation d'EPP brute comme biomatériau adsorbant ou aide coagulant est bénéfique, et on peut conclure que l'EPP brute est un aide coagulant plus performant pour l'élimination des SH, car les rendements atteignent des valeurs maximales voisines de 100% à un pH 5,0 même en présence de divers sels minéraux. L'EPP brute reste un matériau intéressant d'autant plus par sa biodisponibilité.

La méthodologie des plans d'expériences utilisée comme outil d'optimisation consiste à réaliser une recherche des paramètres influents par l'utilisation de plan factoriel. Certains plans permettent de modéliser l'évolution de la réponse considérée au moyen d'une forme quadratique. Il est alors possible de retrouver analytiquement l'optimum de la surface étudiée.

Le plan présenté, permettant de mettre en œuvre cette méthodologie dite « surfaces de réponse », est de type composite centré. Il présente l'avantage d'être simple à définir et d'être basé sur une structure de plan factoriel. La méthode d'optimisation directe par les plans d'expériences a été élaborée et testée, puis comparée avec les méthodes d'optimisation classiques.

Dans la présente étude, l'application de la méthodologie de surface de réponse concerne la coagulation des SH. L'objectif est de déterminer l'influence de la concentration initiale en SH, la dose de coagulant (sulfate d'aluminium), les vitesses de mélange rapide et lent, ainsi que l'influence de l'ajout de l'EPP brute comme aide coagulant et le pH de milieu sur le rendement d'élimination des SH.

L'étude réalisée nous a permis de constater, que la variation de pH du milieu et l'ajout de l'aide coagulant ont des effets majeurs sur le rendement d'élimination des SH.

Concernant l'application des conditions optimales d'élimination des SH en eau synthétique pour l'élimination de la MON dans quatre échantillons de l'eau de barrage d'Ain Zada et l'eau de barrage Ghrib par le procédé de coagulation. L'étude de la qualité des eaux brutes a montré une qualité moyenne et une charge organique importante, en particulier sous forme humique.

Les essais de Jar-test ont permis d'optimiser le procédé de coagulation. En plus des paramètres organiques (absorbance UV 254nm, SH), différents paramètres de qualité ont été aussi suivis (pH, Turbidité, TAC, Ca²⁺, Mg²⁺ et TH).

Les résultats obtenus ont montré que la minéralisation de ces eaux pouvait notablement influencer sur le processus de coagulation de la MON. Comparés aux résultats des essais en eau synthétique, ils ont montré que la composition minérale de l'eau de surface, pouvait avoir un effet promoteur ou inhibiteur.

L'utilisation d'EPP brute comme aide coagulant lors de l'étape de coagulation a permis d'améliorer d'une manière significative le rendement d'élimination de la matière organique en utilisant une faible dose de coagulant. On peut observer que le rendement obtenu par coagulation au sulfate d'aluminium combiné à l'EPP brute est appréciable et atteint 24% pour l'eau de barrage Ghrib et plus de 58% d'abattement pour l'eau de barrage Ain Zada à une dose faible de sulfate d'aluminium de 1,09 mg/L.

A l'issue de ce travail plusieurs perspectives de réflexion apparaissent :

- Ce travail a été rapporté sur des écailles de poisson en poudre de taille $\leq 630\mu\text{m}$. Il serait maintenant intéressant de travailler avec des tailles plus fine afin d'augmenter la surface spécifique d'où l'efficacité du traitement.
- Il semble intéressant de travailler avec d'autres types d'écailles de poisson brutes et même activées afin de comparer entre eux les résultats obtenus en se basant sur la surface spécifique, la taille des pores, etc....

***PRODUCTION
SCIENTIFIQUE***

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Une partie des travaux présentés dans cette thèse a donné lieu à la publication d'un article scientifique dans une revue internationale.

➤ PUBLICATION INTERNATIONALE

H. Harfouchi, D. Hank, A. Hellal.

“Response surface methodology for the elimination of humic substances from water by coagulation using powdered *Saddled sea bream* scale as coagulant-aid”.

Process Safety and Environmental Protection 99 (2016) 216–226. **IF=2,551**

www.elsevier.com/locate/psep.



Contents lists available at ScienceDirect

Process Safety and Environmental Protection

journal homepage: www.elsevier.com/locate/psep

Response surface methodology for the elimination of humic substances from water by coagulation using powdered *Saddled sea bream* scale as coagulant-aid



H. Harfouchi, D. Hank*, A. Hellal

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hacem Badi, BP182, El Harrach Alger 16200, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 August 2015

Received in revised form 26 October 2015

Accepted 29 October 2015

Available online 2 December 2015

Keywords:

Coagulation

Coagulant-aid

Humic substance

Powdered *Saddled sea bream* scale

Response surface methodology (RSM)

Natural organic matter

ABSTRACT

Removal of organic substances from water by coagulation with alum and ferric salts were studied by means of conventional jar-test procedures.

The novelty of this work is the use of powdered *Saddled sea bream* scale as coagulant-aid for enhancing the coagulation process with a low concentration of alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$).

Performance of usual coagulation process depends on the chemical structure of organic components as phenol (PHL), salicylic acid (SA), phthalic acid (PHA) and humic substances (HS), their initial concentrations, coagulant dose, pH medium, and other operational conditions.

The response surface methodology (RSM) was applied to optimize the coagulation process for the elimination of humic substances from water. Initial HS concentration, alum dose, rapid and slow mixing speed, powdered fish scales (PFS) mass and pH were the factors considered in the design.

A quadratic model was developed to express the removal efficiency of HS (response Y) as function of the six parameters. The high values of R^2 and R^2 adjusted coefficients verify a good correlation between the observed and the predicted response values.

© 2015 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The presence of natural organic matter (NOM) in drinking water can cause significant problems and degrade the quality of water (Bolto and Gregory, 2007). The humic substances (HS) which are the main constituents of NOM become a focus of attention apart from the esthetic problems of color, taste and odor, its presence causes a health hazard because of the formation of potentially carcinogenic chlorinated during water chlorination the well known problem of disinfection by products (DBPs) (Duan and Gregory, 2003; Gregor et al., 1997; Liu et al., 2009). Although enhanced coagulation is considered to

be among the best available techniques for the removal of DBPs precursors (Matilainen et al., 2010). Three mechanisms i.e. charge neutralization, entrapment, and adsorption have been demonstrated to exist during coagulation (Duan and Gregory, 2003; Gregor et al., 1997; Li et al., 2006). The most widely used coagulants in water treatment are aluminum and iron salts owing to their high efficiency while synthetic and natural organic polymers, find application too (Simate et al., 2012; Yin, 2010). However, most of the synthetic coagulants are hazardous and can cause environmental and health problems. For example, high concentration of alum may lead to Alzheimer's disease (WHO, 2006; Wu et al., 2012). Fe-salts

* Corresponding author. Tel.: +213 2152 53 01/03; fax: +213 21 52 29 73.

E-mail address: dalila.hank@enp.edu.dz (D. Hank).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.10.019>

0957-5820/© 2015 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. Matilainen, A., M. Vepsäläinen, and M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010. 159(2): p. 189-197.
2. Ghernaout, D., The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation – A review. *Journal of King Saud University - Science*, 2014. 26(3): p. 169-180.
3. Gough, R., et al., Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works. *Science of The Total Environment*, 2014. 468–469(0): p. 228-239.
4. WHO, Chemical fact sheets, guidelines for drinking-water-quality. Recommendations, vol. 1., third ed. World Health Organization, pp. 301–341 (Chapter 12). 2006: .
5. Décret exécutif n°11-125 du 17 Rabie Éthani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
6. Yumoto, S., et al., Demonstration of aluminum in amyloid fibers in the cores of senile plaques in the brains of patients with Alzheimer's disease. *Journal of inorganic biochemistry*, 2009. 103(11): p. 1579-1584.
7. Buraud, F., Alumina contre aluminium et maladie d'Alzheimer: Alumina versus aluminium and Alzheimer's disease. *La Revue d'Homéopathie*, 2011. 2(1): p. 12-16.
8. Simate, G.S., et al., Human health effects of residual carbon nanotubes and traditional water treatment chemicals in drinking water. *Environment International*, 2012. 39(1): p. 38-49.
9. Rhodes, S.L. and B. Ritz, Genetics of iron regulation and the possible role of iron in Parkinson's disease. *Neurobiology of disease*, 2008. 32(2): p. 183-195.
10. Bliefert, C. and R. Perraud, *Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets _ 2ème édition*. De, 2001.
11. BOEGLIN, J.-C., *Traitements physico-chimiques de la pollution soluble*. 2002: Ed. Techniques Ingénieur.
12. BOEGLIN, J.-C., *Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble*. 2002: Ed. Techniques Ingénieur.
13. GILLES, P., *Lutte contre la pollution des eaux: Finitions à haute performance*. Techniques de l'ingénieur. *Environnement*, 1999. 1(G1330): p. G1330. 1-G1330. 1.

14. Rodier, J., et al., L'analyse de l'eau-9ème édition-Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 2009: Dunod.
15. Tardat-Henry, M. and J. Beaudry, Chimie des eaux, Edition le griffon d'argile. INC, Canada, 1984.
16. BOEGLIN, J.C., Propriétés des eaux naturelles. 2001: Ed. Techniques Ingénieur.
17. BAZER BACHI, A., Influence de la qualité d'une eau sur l'efficacité de la coagulation par le sulfate d'aluminium. 1986.
18. Christman, R.F. and E.T. Gjessing, Aquatic and terrestrial humic materials. 1983: Ann Arbor Science Michigan.
19. Guigui, C., Procédé hybride de coagulation/ultrafiltration pour la potabilisation des eaux de surface. 2000, Toulouse 3.
20. Świetlik, J., et al., Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 2004. 38(3): p. 547-558.
21. Matilainen, A., et al., Enhancement of the natural organic matter removal from drinking water by nanofiltration. *Environmental technology*, 2004. 25(3): p. 283-291.
22. Edzwald, J.K. and J.E. Tobiasson, Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 1999. 40(9): p. 63-70.
23. Duan, J. and J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003. 100–102(0): p. 475-502.
24. Leenheer, J.A., et al., Characterization and diagenesis of strong-acid carboxyl groups in humic substances. *Applied Geochemistry*, 2003. 18(3): p. 471-482.
25. Franceschi, M., Contribution à l'étude des mécanismes de coagulation-floculation. Modélisation de la phase de floculation. Etude de la morphologie des agrégats formés. 1991.
26. Bontoux, J., Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles, eaux usées, eaux de boisson qualité et santé, 2ème édition, EDITION CEBEDOC. . 1993.
27. Duan, J., et al., Effects of Ca (OH) 2 assisted aluminum sulfate coagulation on the removal of humic acid and the formation potentials of tri-halomethanes and haloacetic acids in chlorination. *Journal of Environmental Sciences*, 2012. 24(9): p. 1609-1615.
28. Degremont, M.t.d.l.e., 9ème édition, Ed. Lavoisier. Paris, Tome 1. , 1989.
29. Smith, J.E., Upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities. 1991: Noyes Data Corp.
30. DESJARDINS R. Le traitement des eaux, Ed. de l'école polytechnique de Montréal., 1997.

31. Vilgé Ritter, A., Etude des mecanismes d'elimination de la matiere organique des eaux de surface par coagulation-floculation a l'aide de sels d'aluminium et de fer. 1997.
32. Jekel, M.R., Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process. *Water Research*, 1986. 20(12): p. 1535-1542.
33. Hundt, T.R. and C.R. O'Melia, Aluminum-fulvic acid interactions: mechanisms and applications. *Journal (American Water Works Association)*, 1988: p. 176-186.
34. Lefebvre, E. and B. Legube, Coagulation par Fe (III) de substances humiques extraites d'eaux de surface: Effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, 1990. 24(5): p. 591-606.
35. Yan, M., et al., Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, 2008. 42(13): p. 3361-3370.
36. Van Benschoten, J.E. and J.K. Edzwald, Chemical aspects of coagulation using aluminum salts—II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. *Water Research*, 1990. 24(12): p. 1527-1535.
37. Gregor, J.E., C.J. Nokes, and E. Fenton, Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research*, 1997. 31(12): p. 2949-2958.
38. Lin, J.-L., et al., Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *water research*, 2014. 56: p. 314-324.
39. Randtke, S.J., Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *Journal (American Water Works Association)*, 1988: p. 40-56.
40. Zhao, Y.X., et al., Coagulation performance evaluation of sodium alginate used as coagulant aid with aluminum sulfate, iron chloride and titanium tetrachloride. *Desalination*, 2012. 299(0): p. 79-88.
41. Choi, Y.H., J.A. Nason, and J.H. Kweon, Effects of aluminum hydrolysis products and natural organic matter on nanofiltration fouling with PACl coagulation pretreatment. *Separation and Purification Technology*, 2013. 120: p. 78-85.
42. Julien, F., B. Güeroux, and M. Mazet, Comparaison de l'elimination de molecules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde metallique preformes. *Water Research*, 1994. 28(12): p. 2567-2574.
43. Chow, C.W.K., et al., Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination*, 2009. 245(1–3): p. 120-134.

44. Budd, G.C., et al., Coagulation applications for new treatment goals. *Journal (American Water Works Association)*, 2004: p. 102-113.
45. Bradl, H.B., Chapter 1 Sources and origins of heavy metals, in *Interface Science and Technology*, H.B. Bradl, Editor. 2005, Elsevier. p. 1-27.
46. Chen, X., et al., Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1997. 98(1-2): p. 57-78.
47. Rey, C., et al., Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, 2007. 27(2): p. 198-205.
48. Sheha, R., Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites. *Journal of colloid and interface science*, 2007. 310(1): p. 18-26.
49. Park, J., *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*. Vol. 741. 2009: Springer Science & Business Media.
50. Okada, M. and T. Furuzono, Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2012. 13(6): p. 064103.
51. Corami, A., S. Mignardi, and V. Ferrini, Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 146(1-2): p. 164-170.
52. Gómez-Morales, J., et al., Progress on the preparation of nanocrystalline apatites and surface characterization: Overview of fundamental and applied aspects. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2013. 59(1): p. 1-46.
53. Monteil-Rivera, F., et al., Sorption of Selenite (SeO₃²⁻) on Hydroxyapatite: An Exchange Process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000. 221(2): p. 291-300.
54. Goupy, J., *Introduction aux plans d'expériences*. 2001.
55. Droesbeke, J.-J., G. Saporta, and J. Fine, *Plans d'expériences: applications à l'entreprise*. 1997: Editions technip.
56. González, A.G., Two level factorial experimental designs based on multiple linear regression models: a tutorial digest illustrated by case studies. *Analytica chimica acta*, 1998. 360(1): p. 227-241.
57. Ruotolo, L.A.M. and J.C. Gubulin, A factorial-design study of the variables affecting the electrochemical reduction of Cr (VI) at polyaniline-modified electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 2005. 110(1): p. 113-121.

58. Tinsson, W., Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques. Vol. 67. 2010: Springer Science & Business Media.
59. Goupy, J. and L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences. 2006.
60. Kalil, S., F. Maugeri, and M. Rodrigues, Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. *Process Biochemistry*, 2000. 35(6): p. 539-550.
61. Burkert, J., F. Maugeri, and M. Rodrigues, Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum* sp. using factorial design. *Bioresource technology*, 2004. 91(1): p. 77-84.
62. Goupy, J., Plans d'expériences pour surfaces de réponse. 1999: Dunod.
63. Wang, J. and W. Wan, Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. *international journal of hydrogen energy*, 2009. 34(3): p. 1253-1259.
64. Yan, M., et al., Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization. *Water Research*, 2008. 42(8-9): p. 2278-2286.
65. Cathalifaud, G., J. Ayele, and M. Mazet, Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques: Constantes et stoechiométrie des complexes. Application au traitement de potabilisation des eaux. *Water Research*, 1997. 31(4): p. 689-698.
66. Gonzalez, C., et al., Organic Constituents, in *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, O. Thomas and C. Burgess, Editors. 2007, Elsevier.
67. Fan, H.-J., et al., Prediction of individual Freundlich isotherms from binary and ternary phenolic compounds mixtures. *Chemosphere*, 2008. 71(5): p. 886-893.
68. Norme : NFT90-036, Détermination de l'alcalinité: Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC).
69. Norme : ISO 6059 NA 752, Dosage de la somme du Calcium et magnésium par la méthode titrimétrique à l'EDTA. .
70. Norme : ISO 6058 NA 1655, Dosage du calcium par la méthode titrimétrique à l'EDTA.
71. Norme : NF ISO 9297, Dosage des chlorures : Titrage au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (méthode de Mohr).
72. Eichert, D., et al., Preliminary characterization of calcium chemical environment in apatitic and non-apatitic calcium phosphates of biological interest by X-ray absorption

- spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005. **60**(6): p. 850-858.
73. Mota, J.A., et al., Synthesis and characterization of a novel fish scale-immobilized chitosan adsorbent—Preliminary features of dichlorophenol sorption by solution calorimetry. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. **229–230**(0): p. 346-353.
 74. Zhou, D., L. Zhang, and S. Guo, Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research*, 2005. **39**(16): p. 3755-3762.
 75. Huang, Y.-C., P.-C. Hsiao, and H.-J. Chai, Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells. *Ceramics International*, 2011. **37**(6): p. 1825-1831.
 76. Kongsri, S., et al., Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **215–216**(0): p. 522-532.
 77. Rey, C., et al., Hydroxyl groups in bone mineral. *Bone*, 1995. **16**(5): p. 583-586.
 78. Corami, A., S. Mignardi, and V. Ferrini, Cadmium removal from single- and multi-metal () solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. **317**(2): p. 402-408.
 79. Franceschi, M., et al., Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method. *Water Research*, 2002. **36**(14): p. 3561-3572.
 80. Lefebvre, E. and B. Legube, Coagulation-flocculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse. *Water Research*, 1993. **27**(3): p. 433-447.
 81. Zularisam, A.W., et al., Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. *Separation and Purification Technology*, 2009. **65**(2): p. 193-210.
 82. Zhang, S., et al., Evaluation of interfacial shear strength and residual stress of sol–gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates. *Engineering Fracture Mechanics*, 2007. **74**(12): p. 1884-1893.
 83. Bolto, B. and J. Gregory, Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 2007. **41**(11): p. 2301-2324.
 84. BAZER BACHI, A., Influence de la qualité d'une eau sur l'efficacité de la coagulation par le sulfate d'aluminium. 1986.

85. Letterman, R.D., M. Tabatabaie, and R.S. Ames Jr, The Effect of the Bicarbonate Ion Concentration on Flocculation With Aluminum Sulfate. *Journal (American Water Works Association)*, 1979: p. 467-472.
86. Letterman, R. and S. Vanderbrook, Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III): Significance of sulfate ion and pH. *Water Research*, 1983. **17**(2): p. 195-204.
87. Wang, Y., et al., The effect of total hardness and ionic strength on the coagulation performance and kinetics of aluminum salts to remove humic acid. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **160**(1): p. 150-156.
88. Zhao, S., et al., Influence of a new coagulant aid-Enteromorpha extract on coagulation performance and floc characteristics of aluminum sulfate coagulant in kaolin–humic acid solution treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. **417**(0): p. 161-169.
89. Edzwald, J.K. and J.E. Van Benschoten, Aluminum coagulation of natural organic matter, in *Chemical water and wastewater treatment*. 1990, Springer. p. 341-359.
90. Trinh, T.K. and L.S. Kang, Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011. **89**(7): p. 1126-1135.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE I : PARAMETRES DE QUALITE DE L'EAU DE CONSOMMATION HUMAINE [5]

Tableau I.1. Paramètres avec valeurs limites*

GROUPE DE PARAMETRES	PARAMETRES	UNITES	VALEURS LIMITES
Paramètres chimiques	Aluminium	mg/l	0,2
	Ammonium	mg/l	0,5
	Baryum	mg/l	0,7
	Bore	mg/l	1
	Fer total	mg/l	0,3
	Fluorures	mg/l	1,5
	Manganèse	µg/l	50
	Nitrates	mg/l	50
	Nitrites	mg/l	0,2
	Oxydabilité	mg/l O ₂	5
	Phosphore	mg/l	5
	Acrylamide	µg/l	0,5
	Antimoine	µg/l	20
	Argent	µg/l	100
	Arsenic	µg/l	10
	Cadmium	µg/l	3
	Chrome total	µg/l	50
	Cuivre	mg/l	2
	Cyanure	µg/l	70
	Mercure	µg/l	6
Nickel	µg/l	70	
Plomb	µg/l	10	
Sélénium	µg/l	10	
Zinc	mg/l	5	

ANNEXES

GROUPE DE PARAMETRES	PARAMETRES	UNITES	VALEURS LIMITES
Paramètres chimiques	Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A) totaux	µg/l	0,2
	fluoranthène, benzo (3,4) fluoranthène, benzo (11,12) fluoranthène, benzo (3,4) pyrène, benzo (1,12) pérylène, indéno (1 ,2,3-cd) pyrène.		
	benzo (3,4) pyrène	µg/l	0,01
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés extraits au CCl ₄	µg/l	10
	Phénols	µg/l	0,5
	Benzène	µg/l	10
	Toluène	µg/l	700
	Ethylbenzène	µg/l	300
	Xylènes	µg/l	500
	Styrène	µg/l	100
	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène	mg/l	0,2
	Epychlorehydrine	µg/l	0,4
	Microcystine LR	µg/l	0,1
	Pesticides par substance individualisée - Insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et PC.T	µg/l	0,1
	à l'exception de aldrine et dieldrine		0,03
	Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
	Bromates	µg/l	10
Chlore	mg/l	5	
Chlorite	mg/l	0,07	
Trihalométhanes (THM) (Total) Chloroforme, Bromoforme, Dibromochlorométhane, Bromodichlorométhane	µg/l	100	

*) **valeurs limites** : valeurs maximales fixées pour certains paramètres chimiques, radionucléides et microbiologiques et dont le dépassement constitue un danger potentiel pour la santé des personnes.

ANNEXES

GROUPE DE PARAMETRES	PARAMETRES	UNITES	VALEURS LIMITES
Paramètres chimiques (suite)	Chlorure de vinyle	µg/l	0,3
	1,2 - Dichloroéthane	µg/l	30
	1,2 - Dichlorobenzène	µg/l	1000
	1,4 - Dichlorobenzène	µg/l	300
	Trichloroéthylène	µg/l	20
	Tetrachloroéthylène	µg/l	40
Radionucléides	Particules alpha	Picocurie/l	15
	Particules bêta	Millirems/an	4
	Tritium	Bequerel/l	100
	Uranium	µg/l	15
	Dose totale indicative (DTI)	(mSv/an)	0,1
Paramètres microbiologiques	Escherichia Coli	n/100ml	0
	Entérocoques	n/100ml	0
	Bactéries sulfitoréductrices y compris les spores	n/20ml	0

Tableau I.2. Paramètres avec valeurs indicatives **

GROUPE DE PARAMETRES	PARAMETRES	UNITES	VALEURS INDICATIVES
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NTU	5
	Odeur à 12°C	Taux dilution	4
	Saveur à 25°C	Taux dilution	4
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Alcalinité	mg/l en CaCO ₃	500
	Calcium	mg/l en CaCO ₃	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité à 20°C	µS/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO ₃	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfates	mg/l	400
Température	°C	25	

**) **valeurs indicatives** : valeurs de référence fixées pour certains paramètres organoleptiques et physico-chimiques à des fins de contrôle du fonctionnement des installations de production, de traitement et de distribution d'eau et d'évaluation des risques pour la santé des personnes.

ANNEXES

ANNEXE II : COURBES D'ETALONNAGE DES QUATRE COMPOSES ORGANIQUES : PHL, AS, APH ET SH

En respectant la gamme des concentrations (0,5-50 mg/L) pour le PHL, L'AS et L'APH et (0,5-10 mg/L) pour les SH, des solutions des quatre composés organiques étudiés sont préparées. Une lecture de la D.O par le spectrophotomètre U.V à 270, 297, 235 et 254 nm pour le PHL, l'AS, l'APH et les SH, respectivement, nous permet de tracer les courbes d'étalonnage $ABS=f(C)$:

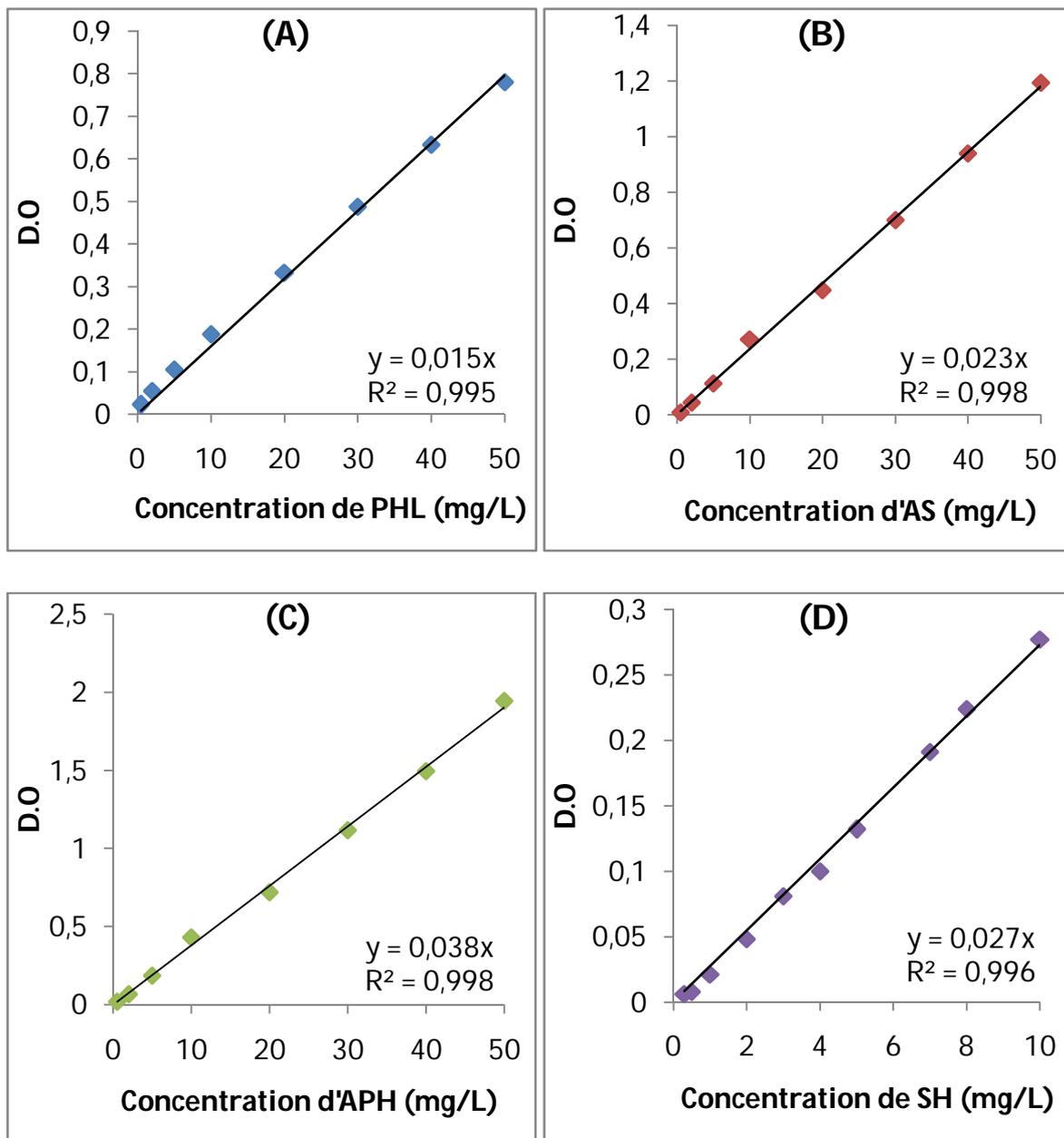


Figure II-1. Courbes d'étalonnage de PHL (A), d'AS (B), d'APH (C) et de SH (D).