

République Algérienne Démocratique Et Populaire

# وزير التعليم العالي والبحث العلمي

Université Badji Mokhtar Annaba  
Badji Mokhtar Annaba University



جامعة باجي مختار عنابة

**Faculté des sciences – Département de Chimie**

## THESE

**Présentée pour Obtenir le Diplôme de Doctorat En Sciences**

**Option : Chimie physique et analytique**

**Spécialité : Environnement et Traitement de L'eau**

## THEME

Caractérisation et essai de traitement de la matière organique dans les eaux de surface.

**Présenté par : Monsieur MELLAHI Dhaouadi**

**Directeur de Thèse : Professeur GHEID Abdelhak de l'Université Med Chérif Messaadia S/Ahras**

Devant le jury composé de :

LOUHI Achour professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba	Président
MEDJRAM Mohamad Salah professeur à l'université 20 août 1955 Skikda	Examineur
HAZOURLI Sabir Professeur à L'université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
HAMLAOUI Larbi Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba	Examineur
BERREDJEM Yamina MCA à l'université Med Chérif Messaadia S/Ahras	Examineur

## Remerciements

Il m'est agréable de remercier Mr Achour. Louhi, professeur à l'université de Annaba pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Si ce travail a été concrétisé c'est surtout grâce aux efforts, critiques et conseils judicieux prodigués par mon promoteur Mr A.H.Gheid, professeur à université de Souk/Ahras.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Mr Mohamed Salah Medjram professeur à l'université de Skikda, Mr Sabir.Hazourli et Mr Larbi Hamlaoui Professeur de l'université d'Annaba Mmme Yamina Berredjem maître de conférences à l'université de Souk Ahras pour avoir voulues examiner minutieusement ce travail.

Je ne saurais oublier les conseils judicieux de Mr N.Rebani professeur à l'université de Annaba.

Pour finir je tiens à remercier tous mes amis en particulier Zerdoumi Ridha et Benslimene Salah pour les bons moments passés ensemble tout le long de ces années au laboratoire.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers défunts mère, père et sœur Nora Qu'Allah les agrée auprès ses Rapprochés, qu'ils leur fassent miséricorde ainsi qu'à tous les croyants qui nous ont précédés.

Pour ma femme Assia Chaïb mon fils Med Khalil et mes filles Lyna Asma et la petite Rahma.

Pour mes chers frères et sœurs Lazhar, Yacmina, Soufiane, Ridha et Karima.

Pour ma belle-famille.

A toute la promotion d'ingénieur chimie analytique promotion 1992 et la promotion magister 2005-2007.

---

## Résumé

Les substances humiques, fraction majoritaire de la matière organique des eaux naturelles. Elles sont considérées le principal précurseur de formation des trihalométhanes THM (cancérogène). Dans cette étude nous avons isolé les substances humiques, à partir de trois barrages de l'est Algérien, par les résines macroporeuses XAD-7HP et XAD-4. Les fractions obtenues ont été caractérisées par FTIR. Aussi, nous avons modélisé la cinétique de formation des THM à partir de la cinétique de consommation de chlore des mêmes fractions. Les résultats obtenus à montrer une bonne corrélation.

Dans l'objectif de réduire les précurseurs de formation des THM, avérés importants, nous avons cherché les conditions optimales qui permettent d'optimiser le procédé conventionnel de traitement. Malgré l'amélioration apportée, plus de 50% de la matière organique demeure réfractaire au traitement. La combinaison des systèmes conventionnels de traitement avec le charbon actif poudre CAP a considérablement réduit jusqu'à 98 % de la matière organique.

**Mots clés :** matière organiques, substances humique, eaux de surface, consommation du chlore, THM, charbon actif, procédé conventionnel.

---

## Abstract

Humic substances are the major fraction of organic matter in natural waters. They are considered as the main precursor of trihalomethane formation THM (carcinogenic). In this study we have isolated humic substances from three dams of east Algeria using the XAD-7HP and XAD-4 macroporous resins. The obtained fractions were characterized with FTIR. Also, we have modeled the THM formation kinetics from the chlorine consumption kinetics of the same fractions. The results show a good correlation. In order to reduce the amount of THM formation precursors, that is so important, we sought the optimal conditions to optimize the conventional treatment method. Despite the improvement, over 50% of the organic matter remains refractory of treatment. The combination of conventional treatment systems with activated carbon powder CAP reduced significantly the organic matter up to 98%.

**Key words:** organic matter, humic substances, surface water, consumption of chlorine, THMs, activated carbon, conventional method.

---

## المخلص :

المواد الأديبالية أو اله يومية هي جزء رئي سي من المواد العضوية في المياه لاط بيعة. فهي تعتبر لسلان فالرئ يسي ل تشكيل تريهالومي ثاني THM (مسببة ل لسرطان). في هذه الدراسة قمنا ب عزل المواد الدبالية من ثلاثة سدود من الشرق الجزائري ب إستخدام الراتجات ماكروبولوس HP7-XAD و XAD-4.

الم تحصل المواد على بها بواسطة معايذتها تم FTIR وتبعني تشكيل THM ب دلالة كاسدتهالرالكلو. ل نتائج تظهر توافق شديد بينهما. من أجل الحد من كمية السلائف تشكيل THM ، سعينا إلى الظروف المثلى تحسين أسلوب العلاج التقليدي للمياه. وعلى الرغم من التحسن الذي طرأ، ما يزيد على 50% المواد العضوية يظل مقاوم للعلاج. الجمع بين نظم العلاج التقليدي مع مسحوق الكربون المنشط ك بير بتخفيض في نسبة المواد العضوية تصل إلى 98%.

**الكلمات المفتاحية :** المواد العضوية، المواد الدبالية، المياه السطحية، استهلاك الكلور، THM، الكربون المنشط، الطريقة التقليدية.

---

## Liste des abréviations

---

<b>AEP</b>	Alimentation en Eau Potable
<b>AF</b>	acides Fulviques
<b>AH</b>	acides humiques
<b>C(t)</b>	Le chlore résiduel total (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	La concentration initiale du chlore (mg/L)
<b>CAG</b>	Charbon Actif Granulé
<b>CAP</b>	Charbon Actif Poudre
<b>CG-ECD</b>	Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à capture d'électrons
<b>COT</b>	Carbone Organique Total
<b>C<sub>R</sub>(t)</b>	Le chlore résiduel de la vitesse rapide (mg/L)
<b>C<sub>R0</sub></b>	La concentration initiale hypothétique de la vitesse rapide (mg/L)
<b>C<sub>S</sub>(t)</b>	Le chlore résiduel de la vitesse lente (mg/L)
<b>C<sub>S0</sub></b>	La concentration initiale hypothétique de la vitesse lente (mg/L)
<b>DCO</b>	demande chimique en oxygène
<b>f</b>	Fraction de la concentration du chlore initiale attribuée à la vitesse rapide
<b>FTIR</b>	spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
<b>HAA</b>	Haloacétiques
<b>HAN</b>	Haloacétonitriles
<b>HPO</b>	composés hydrophobes
<b>HS-SPME</b>	Espace de tête statique-Microextraction en phase solide
<b>K<sub>R</sub></b>	Constante de la vitesse rapide (h <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>S</sub></b>	Constante de la vitesse lente (h <sup>-1</sup> )
<b>LLE</b>	Extraction Liquide-liquide
<b>LPME</b>	Microextraction en phase liquide

---

---

<b>MES</b>	Matière En Suspension
<b>MOC</b>	matière organique colloïdale
<b>MOD</b>	Matière organique dissoute biodégradable
<b>MON</b>	Matière organique naturelle
<b>MOP</b>	Matière organique particulaire
<b>n, m</b>	Ordre de la vitesse, respectivement rapide et lente
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>OI</b>	Osmose Inverse
<b>P&amp;T-GC</b>	Dégazage-piégeage-Chromatographie phase Gazeuse
<b>SH</b>	Substances Humiques
<b>SPC</b>	Sous Produits Chlorés
<b>SPE</b>	Extraction solide-liquide
<b>SUVA</b>	Specific UV absorbance
<b>THM</b>	Trihalométhanes
<b>TRS</b>	Composés transphiliques
<b>UF</b>	Ultrafiltration
<b>USEPA</b>	US Environmental Protection Agency
<b>UV</b>	Ultra Violet
<b>XAD-4</b>	résine non ionique 4
<b>XAD-7 HP</b>	résine non ionique 7
<b><math>\alpha</math></b>	Facteur de proportionnalité entre la consommation du chlore et la formation des THM $\mu\text{g-THM}/\text{mg-Cl}_2$
<b><math>\alpha_s</math></b>	Spécifique facteur de proportionnalité entre la consommation du chlore et la formation ( $\mu\text{g-THM}/\text{mg-Cl}_2.\text{mg-C.L}^{-1}$ ).

---

## Liste des figures

Figure 2 classification de la matière organique dissoute .....	6
Figure 3 : Schéma typique de la caractérisation moléculaire de la matière organique.....	18
Figure 4: Spectre FT-IR pour les fractions : colloïdal, hydrophobe, et transphilique de la MOD .....	20
Figure 5 : Mécanisme de formation des THM Rook 1974.....	25
Figure 6. Modélisation de la formation de chloroforme lors de la chloration de la MON .....	27
Figure 7. Double couche d'une particule colloïdale .....	34
Figure 8. Variation du potentiel de répulsion.....	35
Figure 9. Variation du potentiel de repulsion en fonction de la distance .....	36
Figure 10. Diagramme de répartition des espèces de l'aluminium .....	37
Figure 11. Les mécanismes d'élimination possibles de la MON par coagulation .....	39
Figure 12. Rétention du CAP par ultrafiltration.....	42
Figure 13 . Protocole de concentration et fractionnement.....	47
Figure 14. Concentration de la MOD par osmose inverse .....	48
Figure 15 Récupération de la MOD adsorbée sur la membrane.....	48
Figure 16. Méthode de prélèvement de l'échantillon après décantation .....	58
Figure 17. Taux de répartitions des différentes fractions .....	62
Figure 18. Spectres FTIR des trois barrages .....	65
Figure 19. La cinétique de consommation de chlore des fractions HPO et TRS à pH = 7.00 .....	69
Figure 20. Comparaison entre la consommation spécifique du chlore des trois barrages à pH7 .....	70
Figure 21. Comparaison de la formation spécifique des THM .....	72

Figure 22. Variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant .....	78
Figure 23. Variation de l'absorbance UV254 en fonction de la concentration du coagulant.....	78
Figure 24. Taux d'élimination de la MOD (UV254 nm) .....	79
Figure 25. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes fractions .....	80
Figure 26. Taux d'élimination de la MOD en fonction des doses du coagulant .....	81
Figure 27. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes valeurs du pH.....	82
Figure 28. Taux d'élimination de la MOD en fonction de la concentration du CAP.....	84

## Liste des tableaux

Tableau 1. Pourcentage de récupération de la MOD utilisant membranes.....	15
Tableau 2. Différentes fonctions identifiées par FT-IR des substances humiques.....	19
Tableau 3. Normes d'eau potable et catégorie d'IARC. U Européenne.....	24
Tableau 4. Principaux paramètres physicochimiques de l'eau brute.....	59
Tableau 5. Rendement de concentration de la MOD par osmose inverse.....	60
Tableau 6. Répartition des fractions de la MO comparée avec à d'autres résultats.....	63
Tableau 7. Constante K, qui relie la dose initiale du spécifique chlore et le chlore résiduel $C_R$ .....	67
Tableau 8. Concentration en COD utilisée dans modélisation.....	68
Tableau 9. Comparaison des paramètres de la cinétique de consommation de chlore.....	68
Tableau 10. Détermination du coefficient du rendement spécifique.....	75
Tableau 11. Analyse de la Turbidité et de la MOD après coagulation-floculation.....	77
Tableau 12. Répartitions des différentes fractions de l'eau brute et traitée.....	80
Tableau 13. Détermination de la dose optimale du coagulant pour l'élimination de la MOD.....	81
Tableau 14. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes valeurs du pH.....	82
Tableau 15. Effet de la combinaison des conditions optimales avec le CAP.....	84

## Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale** ..... 1

### Recherche bibliographiques

**I.1 Matière organique dans Eaux de surface : classification, et techniques de séparation** ..... 4

I.1.1. Classification de la matière organique ..... 4

I.1.1.1. Classification selon la taille ..... 4

I.1.1.2. Classification selon l'origine..... 6

I.1.1.3. Classification selon la composition..... 7

I.1.3. Les substances humiques (SH)..... 7

I.1.3.1. La formation des SH ..... 8

I.1.3.2. Propriété physico-chimique ..... 9

I.1.4. Technique de séparation de la matière organique ..... 9

I.1.4.1. Extraction Liquide-liquide LLE..... 10

I.1.4.2. Extraction solide-liquide SPE ..... 11

I.1.4.3. Extraction solide-liquide des substances humiques sur résines adsorbantes..... 12

I.1.4.4. Concentration de la MO par les techniques membranaires ..... 13

**I.2. Analyse et caractérisation des substances humiques** ..... 16

I.2.1 Méthodes d'analyse globale de la matière organique ..... 16

I.2.1.1 Carbone organique dissout (COD) et demande chimique en oxygène DCO ..... 16

I.2.1.2. UV 254nm..... 17

I.2.1.3. Absorbance spécifique (SUVA)..... 17

I.2.2. Méthodes de caractérisation des substances humiques ..... 17

I.2.2.1. Analyse des groupements fonctionnels par FTIR ..... 18

I.2.2.3. Caractérisation de la MO par pyrolyse GC-MS ..... 20

**I.3. La réaction des SH avec le chlore et formation des THM**..... 22

I.3.1. Les trihalométhanes (THM)..... 22

I.3.2. Paramètres influençant la formation des THM ..... 22

I.3. 3. Effet sur la santé et réglementation ..... 23

I.3.3. La formation des trihalométhanes .....	24
I.3.3.1. Précurseurs des THM.....	24
I.3.3.2. Mécanismes de formation des THM .....	25
I.3.3.3. Cinétique de la réaction de formation des THM .....	26
I.3.4. Technique d'analyse des THM .....	27
I.3.4.1. chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse CG-MS et au détecteur à capture d'électrons CG-ECD.....	27
I.3.4.2. Extraction des THM.....	28
<b>I.4 Traitement de la matière organique par les procédés conventionnels .....</b>	<b>33</b>
I.4.1 La coagulation.....	33
I.4.2 Séparation et élimination de la MOD par Coagulation .....	36
I.4.3 Procédé conventionnel combinée avec d'autres procédés de traitement .....	39
I.4.3.1. La coagulation combinée avec le procédé d'adsorption pour l'élimination de la MON... 39	
I.4.3.2 La coagulation combinée avec filtration sur membrane .....	41
I.4.3.3. Utilisation de la résine échangeuse d'anion MIEX.....	41
I.4.4. Combinaison de l'ultrafiltration et charbon actif poudre .....	41

## **Matériels et Méthodes**

<b>II. Matériels et méthodes .....</b>	<b>43</b>
<b>Méthodologie du travail expérimental.....</b>	<b>43</b>
<b>II.1 Description générale des trois barrages étudiés .....</b>	<b>43</b>
II.1.1 Description du barrage et station de traitement de AinDalia (Souk-Ahras) .....	43
II.1.2 Description du barrage et station de traitement de Ain Zeda (Sétif) .....	44
II.1.3 Description du barrage de Koudiet Lamdaouar (Timgad (W) de Batna) .....	45
<b>II.2. Concentration, fractionnement, analyse et caractérisation des substances humiques.....</b>	<b>47</b>
II.2.1. Filtration et adoucissement .....	47
II.2.2. Concentration de la MOD dans un pilote d'osmose inverse.....	47
II.2.3. Préparation des colonnes de résines XAD .....	48
II.2.4. Fractionnement des substances humique sur résine XAD-7HP, XAD-4.....	49
II.2.5. Analyse et caractérisation des fractions hydrophobes et transphiliques .....	50
II.2.5.1. Analyse du carbone organique dissous COD par micro-DCO (ST-DCO) .....	50
II.2.5.2. Caractérisation par Infrarouge IR .....	51
II.2.5.3. UV 254nm et l'indice SUVA.....	52
II.2.5.4. analyse du chlore actif .....	52

<b>II.3. Relation entre la consommation du chlore et la formation des THM</b> .....	54
II.3.1. Cinétique de consommation du chlore et formation des THM.....	54
II.3.1.1. La demande en chlore .....	54
II.3.1.2. Analyse des THM .....	54
II.3.1.3. Modèle de la cinétique de consommation de chlore et formation des THM .....	55
<b>II.4.Simulation du traitement conventionnel par Jar-test</b> .....	57
II.4.1. Principe.....	57
II.4.2.Appareillage et réactifs .....	57
II.4.3.Mode opératoire.....	57
<b>II.5 Combinaison du procédé conventionnel avec le charbon actif poudre</b> .....	58

## **Résultats et Discussions**

<b>III.1. Concentration et fractionnement des substances humiques</b> .....	59
III.1.1. prélèvement et analyse de la qualité physicochimiques des trois sources.....	59
III.1.2. Concentration de la matière organique.....	60
III.1.3. Fractionnement des substances humiques sur résines adsorbantes .....	61
<b>III.2 Caractérisation des substances humiques</b> .....	64
III.2.1 Infrarouge FTIR.....	64
<b>III.3. étude de la cinétique de formation des THM à partir des fractions HPO et TRS</b> .....	67
III.3.1 Demande en chlore.....	67
III.3.2 Modélisation de la cinétique de consommation de chlore.....	68
III.3.3 Relation entre la consommation du chlore et la formation des THM.....	71
III.3.3.1 Cinétique de la formation des THM.....	71
III.3.4. Conclusion.....	75
<b>III.4.Traitement de la matière organique par le procédé classique</b> .....	77
III.4.1. Traitement de la matière organique par le procédé conventionnel.....	77
III.4.1.1 Détermination de la dose optimale du coagulant pour traitement des matières en suspension .....	77
III.4.1.2. Evaluation de l'élimination sélective des différentes fractions .....	79
III.4.2. Détermination des conditions optimales d'élimination de la MOD .....	81
III.4.2.1 Effet de la dose du coagulant.....	81
III.4.2.2. Effet du pH .....	82
III.4.3. Combinaison du traitement conventionnel avec le charbon actif poudre CAP .....	83

<b>Conclusion générale</b> .....	86
<b>Références bibliographiques</b> .....	88
<b>Annexe</b> .....	98
A. Données consommation du chlore.....	98
B. Données consommation spécifique du chlore.....	100
C. Données formation des THM .....	102
D. Données formation Spécifique des THM .....	104

# Introduction générale

---

## Introduction générale

L'Algérie a connu ces dernières années une évolution importante dans la mobilisation des ressources hydriques. Des investissements conséquents ont été dégagés, notamment la construction de barrages destinés à l'alimentation en eau potable (AEP). Cette politique a pour principal objectif la sécurisation de l'alimentation en eau potable des grandes villes ; malheureusement les moyens de traitement mis en place sont classiques et ne peuvent assurer une décontamination totale des composés nuisibles à la santé humaine.

Les eaux de surface, comparativement aux eaux souterraines, sont plus vulnérables et exposées à différentes sources de contamination naturelle et/ou anthropiques.

Les substances humiques sont considérées comme la fraction majoritaire des polluants organiques (Thurman 1985<sup>1</sup>, 2013<sup>2</sup>).

Les substances humiques ne peuvent pas être définies en tant que composés chimiques uniques. Il est difficile de les décrire avec des termes chimiques et structuraux exacts.

Aiken et al 1992. (Aiken et al. 1992<sup>3</sup>) donnent la définition suivante de ces substances : “les substances humiques appartiennent à la catégorie des substances organiques naturelles, hétérogènes, à haute densité moléculaire, qui sont isolées de l'environnement et qui se définissent par leur solubilité.”.

Les substances humiques sont connues comme étant le principal précurseur de formation des trihalométhanes (THM) et d'autres sous-produits chlorés (SPC) tels les acides acétiques halogénés et acétonitriles halogénés. Les SPC sont formés principalement lors de la chloration des eaux brutes et traitées par combinaison du chlore actif avec la matière organique naturelle et en présence des ions bromures (Rook 1974<sup>4</sup>).

Le chlore actif sous différentes formes (hypochlorite de sodium, hypochlorite de calcium, chlore gazeux..), est le produit de désinfection le plus utilisé en Algérie. Son utilisation a été d'une grande utilité notamment dans la lutte contre les maladies à transmission hydrique.

Le développement technologique dans le domaine analytique (CPG-SM et CPG-ECD) a contribué, durant les années 60 et 70, à augmenter le seuil de détection des polluants organiques ; ce développement a permis à Johannes Rook en 1974 de détecter la présence du chloroforme et les autres composés des THM dans les eaux de surface traitées par le chlore. Il a suspecté une possible réaction entre le chlore et la matière organique présente naturellement dans les eaux brutes.

Le même auteur a confirmé en 1975 les conditions exactes qui régissent la formation des THM attribués principalement aux substances humiques et au chlore utilisé pour la

désinfection (Rook 1975<sup>5</sup>). Cette découverte a suscité beaucoup d'intérêt quant à l'étude de la toxicité des sous-produits chlorés.

Quelques années plus tard, l'Agence internationale de l'OMS pour la recherche sur le Cancer (IARC) a classé le chloroforme et le bromodichloromethane en tant que possibles composés cancérogènes pour les êtres humains (Groupe 2B)(ATDS 1997<sup>6</sup>).

Cette étude contribue à la mise en évidence de la formation des THM à partir des substances humiques isolées des eaux surface prélevées de trois barrages de l'est Algérien : Koudiat-Lamedaouar (Timgad- Batna) Ain Dalia (Souk Ahras) et Ain Zeda (Sétif).

Les substances humiques ont été isolées en deux fractions hydrophobe et transphilique à l'aide de résines macroporeuses XAD-7HP et XAD-4 (Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>). Les fractions obtenues ont été caractérisées sous forme solide par FTIR. Ensuite nous avons modélisé la cinétique de formation des THM et la cinétique de la consommation de chlore à partir des fractions obtenues (APHA 2005<sup>8</sup>).

L'élimination des substances humiques et d'autres composés organiques représente une difficulté majeure à résoudre lors du traitement par le procédé conventionnel. Le procédé conventionnel est appliqué dans la plus grande majorité des stations de traitement des eaux de surface en Algérie. Malheureusement, les traiteurs d'eau ne s'intéressent presque jamais au devenir de la MO lors du processus de traitement.

Nous étudierons, par simulation sur un pilote de jar-test, l'optimisation de l'élimination de la matière organique dissoute (MOD). Deux paramètres importants ont été étudiés, à savoir la dose du coagulant et le pH. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats du traitement classique pour l'élimination des MES et colloïdes. Malgré l'optimisation nous avons constaté qu'une bonne partie de la MOD demeure réfractaire au traitement. Pour surmonter cette difficulté nous avons combiné le procédé conventionnel de traitement avec le traitement d'affinage au charbon actif.

La présente thèse est divisée en trois parties :

**La première partie** est réservée à la recherche bibliographique notamment les récentes études sur l'isolation et la caractérisation des substances humiques, ainsi que les mécanismes de formation des THM et les nouvelles techniques d'analyse des THM par chromatographie en phase gazeuse.

**La deuxième partie** : au début de cette partie nous avons donné une description générale des trois barrages étudiés. Ensuite, nous avons exposé en détail la méthodologie et les protocoles expérimentaux employés :

- Concentration de la MO par osmose inverse et isolation des substances humiques à travers les résines XAD, et caractérisation des substances humiques par FTIR,
- Modélisation de la cinétique de consommation de chlore et de la formation des THM,
- Protocoles d'analyse : de la MOD, le chlore actif et les THM,
- Protocole de traitement conventionnel.

**La troisième partie :** dans cette partie nous avons exposé en détail les résultats expérimentaux obtenus.

## **I.1 Matière organique dans Eaux de surface : classification, et techniques de séparation**

Le terme matière organique naturelle est employé pour définir toute matière composée avec du carbone qui s'associe avec d'autres atomes comme l'hydrogène, l'azote etc.

La matière organique, dans eaux de surface regroupe à la fois la matière naturelle, qui peut être issue de la décomposition des végétations et des animaux ou issue des métabolites microbiens ou photosynthétique. Elle peut être, aussi, d'origine synthétique. Par conséquent la matière organique dans les eaux de surface est un mélange complexe. L'existence de la matière organique dans les eaux naturelles (barrages, lacs, rivière...) est plus que nécessaire pour la vie et l'équilibre des écosystèmes aquatiques. Par contre la matière organique anthropique, selon sa nature et sa concentration, peut être très nocif, et peut détruire l'équilibre naturel des écosystèmes aquatiques.

### **I.1.1. Classification de la matière organique**

- La matière organique peut être classée selon plusieurs critères :
- Classification selon la taille
- Classification selon l'origine
- Classification selon la nature

#### **I.1.1.1. Classification selon la taille**

Lorsqu'on parle de la composition et de la réactivité de la matière organique dans un milieu aquatique un critère important c'est la taille des molécules (Rook 1974<sup>4</sup>). La matière organique des eaux naturelles est constituée d'un grand nombre d'espèces chimiques qui s'échelonnent en un continuum de tailles de quelques angströms à quelques millimètres et des masses moléculaires de 16 (le méthane) à plusieurs milliers de daltons (les substances humiques) Figure 1. Et revêt une multitude de formes physiques : cellules vivantes, sénescents ou à divers stades de leur lyse, microgouttes, films, colloïdes, solutés (Da Cunha 2011<sup>9</sup>).

Les géochimistes et chimistes de l'environnement ont l'habitude de distinguer la matière organique dissoute (MOD) de la matière organique particulaire (MOP) et colloïdale (MOC). Ces définitions ont un caractère purement expérimental, un processus de filtration utilisant des filtres de porosité standard de 0.45µm ou 0.22µm est utilisé comme une distinction opérationnelle entre les composés particulaire et dissout (Rook 1974<sup>4</sup>).

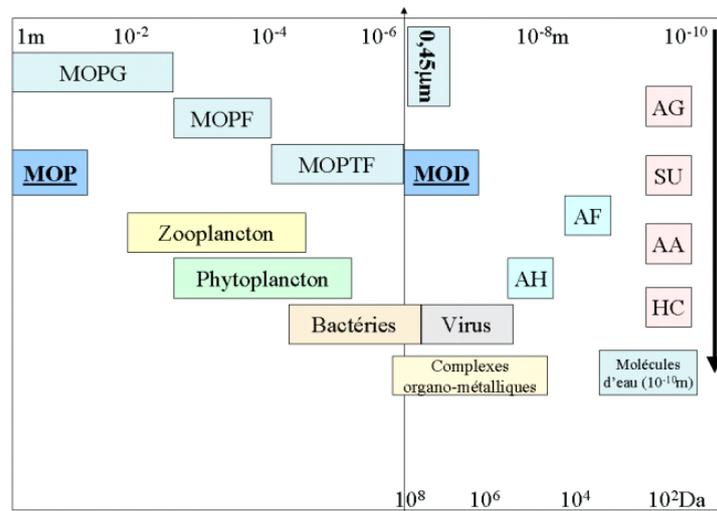


Figure 1: Taille de différentes fractions de la matière organique dans les environnements aquatiques selon (Da Cunha 2011<sup>9</sup>). MOPG : matières organiques particulaires grossières, MOPF matières organiques particulaires fine, MOPTF matières organiques particulaires très fine, AH : acide humique, AF : acide fulvique, AG : acides gras, SU : sucre, AA : acides aminés, HC : hydrocarbures, Da : Daltons, m : mètres (Rook 1974<sup>4</sup>).

Selon la taille des molécules organiques on peut distinguer matière organique dissoute, colloïdale ou particulaire :

### **Matière organique dissoute (MOD)**

Ensemble des molécules organiques résiduelles, dissoutes ou colloïdales, contenues dans les eaux après filtration (seuils de coupure à 0.45  $\mu\text{m}$  ou 0.22  $\mu\text{m}$  suivant les auteurs).

La matière organique dissoute (MOD) dans les eaux de surface destinée à l'eau potable peut être divisé en plusieurs catégories. Elle regroupe à la fois les composés organiques spécifiques d'origine naturelle et anthropique. Lorsque ces composés dégradent la qualité organoleptique ou posent des problèmes de santé aux consommateurs, ils peuvent être considérés comme des micropolluants. Micropolluants naturels comprennent les métabolites microbiens qui causent le goût et l'odeur (par exemple, la géosmine) ou toxiques (par exemple, les microcystines). Il ya aussi des micropolluants anthropiques ou composés organiques synthétiques tels que les pesticides, les solvants, les produits pharmaceutiques et les produits phytosanitaires. Deux autres composantes de MOD sont la matière organique naturelle (MON) et les effluents organiques de l'usine de traitement des eaux usées. La MON est un mélange complexe de composés organiques, elle est composée de : substances humiques (acides humiques et fulviques), acides hydrophiles (appelé dans ce travail transphiliques) et les composés non humique (hydrophiles) tels que les glucides et les protéines. Les effluents organiques de l'usine de traitement des eaux usées inclut aussi la MON, composés de l'activité humaine, et

les métabolites de traitement biologique des eaux usées. La figure 2 illustre la classification de la MOD.

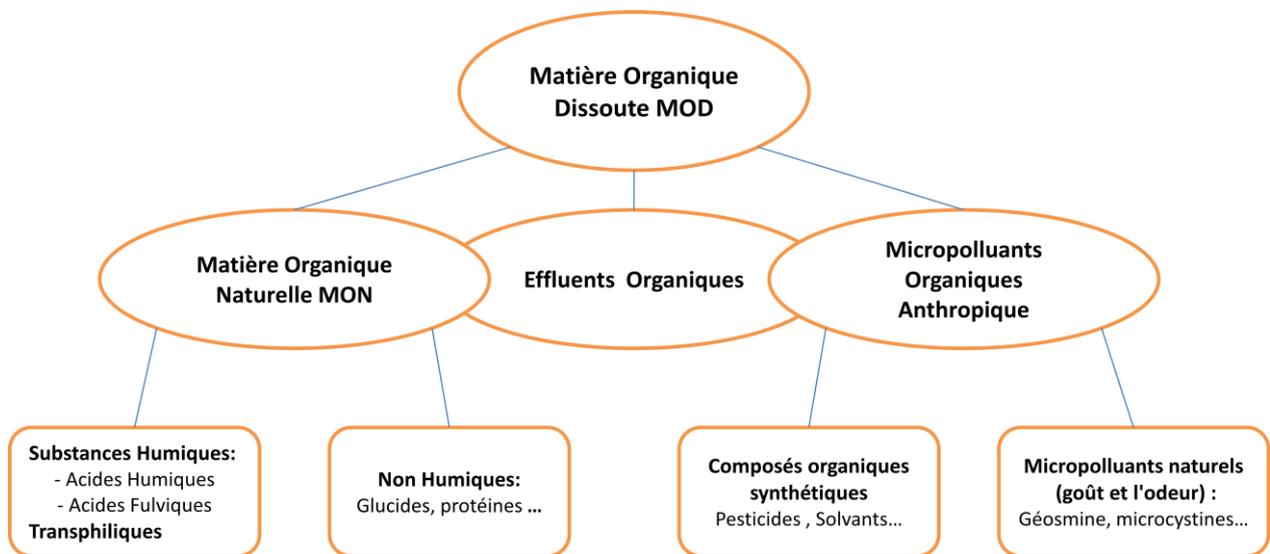


Figure 2 classification de la matière organique dissoute (Edzwald 2010<sup>10</sup>).

### **Matière organique colloïdale (MOC)**

Ensemble des molécules organiques dont le poids moléculaire varie entre 1000 et 100 000 Dalton (1 Dalton = 1 g par mole). Ces molécules peuvent éventuellement être séparées de la phase dissoute en ultrafiltrant les eaux préalablement filtrées 0.45 µm ou 0.22 µm. Les MOC sont souvent intimement associées à des colloïdes minéraux (hydroxyde de fer, argiles).

### **Matière organique particulaire (MOP)**

Composés organiques particulaires grossiers correspond aux débris de grande taille allant jusqu'à 1mm, la fraction particulaire fine correspond aux débris variant entre 1mm et 0.45 µm selon Naiman et al (Naiman et al. 1987<sup>11</sup>).

La MOP correspond souvent aux organismes tels que les algues et les débris végétaux.

#### **I.1.1.2. Classification selon l'origine**

Dans les eaux de surface, la MO d'origine soit allochtone, soit autochtone.

**Allochtone** issue de la lixiviation ou de l'érosion des sols des bassins versants, elle comprend des débris végétaux ainsi que des produits provenant de la dégradation de la biomasse végétale et animale des sols. Ce compartiment comprend également les apports de la MO résultant des activités humaines (agriculture, rejets urbains et industriels).

**Autochtone** Il s'agit de la MO produite au sein des environnements aquatiques, soit directement via la photosynthèse (phytoplancton) et les activités métaboliques des algues et

des microorganismes, soit indirectement par le biais de la dégradation de ces mêmes organismes par les décomposeurs (bactéries).

### **I.1.1.3. Classification selon la composition**

La matière organique dissoute est constituée de molécules très complexes et hétérogènes de substances humiques, composées de lipides, de sucres et de phénols associés à des métaux. Ces composés sont le résultat des processus de dégradation de la matière organique, suivis par une condensation oxydative des molécules organiques naturelles (polyphénols, carbohydrates, acides gras, protéines). Les substances humiques sont jusqu'à présent très peu étudiée au niveau de leur caractérisation chimique (carbohydrates, acides gras, acides aminés hydrocarbures et composés phénoliques) (Spitzzy and Leenheer 1991<sup>12</sup>).

Une autre partie de la MOD se compose essentiellement de carbohydrates, d'acides aminés et d'acides carboxyliques. Cette fraction est qualifiée de « labile » en raison de sa grande réactivité dans le milieu aquatique.

Les concentrations de la matière organique dissoute, sont très variables, cela dépend principalement de la localisation géographique des eaux de surface, de leur débit, du climat régional et/ou saison de l'année, de l'inclinaison du bassin versant et des caractéristiques du sol adjacent au bassin (Spitzzy and Leenheer 1991<sup>12</sup>).

### **I.1.3. Les substances humiques (SH)**

#### **Définition**

Les substances humique (SH), une fraction de la MOD présente naturellement dans les tous les systèmes aquatique, constituant 30-80% de la MOD, elle représente généralement la plus grande fraction de la matière organique naturelle dans l'eau (Thurman 1985<sup>13</sup>).

Une définition des substances humique a été proposée par Aiken (Aiken and G.R. 1985<sup>14</sup>): « Une catégorie de substances organiques naturelles, d'origine biologique et hétérogène, qui peut être généralement caractérisée comme étant de couleur jaune et noire, de haut poids moléculaire ». Cette définition n'inclut pas une définition de la fonction des SH, comme c'est le cas pour la plupart des autres composés intervenant dans des réactions biochimiques.

Une difficulté de définir les substances humique est bien présentée par l'étude de Thurman (1985) (Thurman 1985<sup>13</sup>) qui a listé les principales classes des solutés identifiables (acides carboxyliques, phénols, acides aminés) et définie la fraction humique comme :

« Les substances humiques aquatiques sont des acides poly électrolytique ; colorées ; isolées de la matrice d'eau sur des résines XAD, des résine échangeuse d'ion basique, ou une autre

procédure comparable. Ce sont des composés non volatiles et ayant un poids moléculaire de 500 à 5000 Da, leur composition élémentaire est approximativement 50% de carbone, 4 à 5 % hydrogène, 35 à 40 % oxygène, 1 à 2% nitrogène, et moins de 1 %t sulfure et phosphores. Les principaux groupes fonctionnels sont : acides carboxyliques, hydroxyle phénolique, carbonyle, et groupes d'hydroxyle. Dans les substances humiques aquatiques il y a deux fractions, acide humique et l'acide fulvique. L'acide humique est cette fraction qui précipite à un pH inférieur à 2.0, et l'acide fulvique est une fraction soluble à tout pH 2.0.

Notamment il est commode de définir les SH en termes opérationnels selon les procédures d'extraction utilisées afin de les isoler. Une séparation repose sur la solubilité des molécules dans l'eau en fonction du pH permettent D'obtenir trois fractions subdivisées selon leur solubilité à différents pH (Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>).

- Humine : Fraction des substances humiques insoluble dans l'eau quel que soit le pH. L'humine est de couleur noire.
- Acides Humiques : Fraction soluble dans l'eau à des valeurs de pH supérieur à 2. Ce sont des macromolécules à haut poids moléculaire (10.000 à 300.000 Da),
- Acides Fulviques : Fraction soluble dans l'eau quel que soit le pH de la solution. Cette fraction tire vers la couleur jaune. Ce sont des polymères de taille plus petite (1000 à 10.000 Da).

### **I.1.3.1. La formation des SH**

Les substances humiques sont issues des processus de formation naturels faisant intervenir des transformations microbiologiques (dégradation des composé organiques : débris végétaux et animaux) et chimique (condensation), conduisent à des états de dégradation plus ou moins complexes (Labanowski 2004 <sup>15</sup>).

Lors de la transformation microbiologique, une partie des débris se minéralise (transformation en gaz carbonique, nitrate et autres composés solubles), une autre est utilisée pour construire de nouvelles molécules de plus en plus complexes, c'est l'humification. Elle est définie comme : « un processus permet à la matière organique faiblement biodégradable de subir une lente métabolisation la conduisant principalement à la formation de molécules complexes de type substance humique, l'humus ». Dans l'humus formé, la matière organique est subdivisée en deux fractions (Labanowski 2004 <sup>15</sup>):

- Substances non humiques : qui incluent des structures facilement biodégradables (sucres, protéines, lipides, etc.),

- Substances humiques : contiennent des structures plus réfractaires, Cette classe de composés joue un rôle important dans la chimie des eaux, c'est pourquoi elle est étudiée avec un grand intérêt.

Les composés répondant aux définitions « acide humique et fulvique » sont formés à deux stades différents du cycle de la matière organique naturelle : en phase de dégradation et en phase d'humification (Labanowski 2004 <sup>15</sup>).

- la dégradation : la dégradation des biopolymères organiques peut conduire à la formation de composés de type AH qui en se décomposant donnent des composés de type AF qui se décomposent à leur tour en plus petites molécules organiques. Cette dernière fraction organique, est alors directement minéralisée ou bien impliquée dans les processus d'humification.
- L'humification : présentée par des réactions de condensations interviennent sur des petites molécules pour donner en premier lieu des AF puis des AH et finalement de la matière organique kérogène.

Par conséquent la dégradation tout comme l'humification conduisent à la formation de molécules répondant aux critères de définition des AH et des AF, mais les composés formés sont théoriquement différents. (Labanowski 2004 <sup>15</sup>)

### **I.1.3.2. Propriété physico-chimique**

Forme des substances humiques dans l'eau :

Les matériaux humiques en tant que groupe sont trouvés dans les environnements aqueux dans une variété de formes et d'associations (Loon 2005<sup>16</sup>) :

- SH libres : se compose des formes solubles ou insolubles du matériel humique.
- SH complexées : est chimiquement lié aux métaux ; d'autre espèce inorganique telle que le phosphate, ou des molécules organiques. Peuvent être complexé est en solution ou en forme particulaire.
- SH collées aux surfaces : est chimiquement collé sur d'autres solides tels que les minerais ou l'argile de fer et oxydes d'aluminium. Dans ce cas la surface du matériel inorganique est changée de sorte que ses propriétés chimiques soient déterminées en grande partie par l'enduit organique.

### **I.1.4. Technique de séparation de la matière organique**

La séparation de la matière organique est généralement pratiquée pour deux objectifs essentiels :

Analyse des micropolluants organiques

Etudes et caractérisation

Pour le premier objectif, généralement la quantité nécessaire est minimale, pour cet objectif plusieurs techniques ont été développées pour réduire la quantité de l'échantillon à l'échelle microlitre, microgoutte et même nanogoutte.

Pour le second objectif la séparation vise des quantités importantes de l'échantillon.

La séparation consiste à séparer la matrice inorganique des eaux naturelles et à concentrer la MO par élimination de l'eau. Les techniques les plus utilisées sont la séparation liquide-liquide LLE et la séparation en phase solide SPE. Ces deux techniques ont été développées ces dernières années pour augmenter le rendement de séparation d'une part et franchir des seuils de détections très importantes d'autre part. Dans cette partie on s'intéresse à la séparation et concentration de la matière organique en quantité importante, en particulier les substances humiques, en vue d'étudier le potentiel et la cinétique de formation des trihalométhanes d'une part sa caractérisation moléculaire d'autre part.

#### **I.1.4.1. Extraction Liquide-liquide LLE**

Extraction liquide-liquide (LLE) est la méthode d'extraction la plus simple pour la purification de la MO à partir d'échantillons liquides. La séparation est basée sur le partage de l'analyte entre deux phases non miscibles aqueuses et une autre phase organique. Le partage entre deux solvants non miscibles est exprimé par une grandeur thermodynamique dit coefficient de partage  $K_d$ . La valeur du coefficient de partage  $K_d$  exprime la tendance d'un analyte à préférer un solvant sur un autre, et exprime aussi le rapport de solubilité de l'analyte entre les deux solvants.

L'extraction liquide-liquide peut s'effectuer selon deux techniques. Dans la première, l'extraction est effectuée de façon discontinue jusqu'à l'établissement de l'équilibre entre les deux phases non miscibles.

L'extraction liquide/liquide discontinue se décompose en trois étapes :

- L'échantillon à analyser est mis en contact avec la solution d'extraction.
- Les deux solutions sont mises à l'équilibre par agitation après décantation.
- Les deux phases sont séparées et la solution d'intérêt est conservée pour poursuivre le processus.

Dans la deuxième technique, l'extraction se fait d'une façon continue. Dans ce dernier cas, l'équilibre n'est pas forcément atteint.

La sélectivité et l'efficacité du processus d'extraction est régie par le choix judicieux du solvant d'extraction. Les solvants les plus utilisés sont : Ether diéthylique, Dichlorométhane, Pentane, Cyclohexane, Toluène, Acétate d'éthyle, chloroforme etc.

L'extraction liquide-liquide, telle que pratiquée dans les laboratoires d'analyse de l'eau, est une technique simple, généralement rapide et efficace pour les composés peu à moyennement polaires. Cependant, elle est peu sélective car les micropolluants organiques de propriétés physico-chimiques proches seront extraits dans des proportions similaires.

#### **I.1.4.2. Extraction solide-liquide SPE**

L'extraction sur phase solide a été développée comme méthode alternative à l'extraction et solutions aux limites de l'extraction liquide-liquide.

Elle est fondée sur la distribution des solutés entre une phase solide, l'adsorbant, et une phase liquide (l'échantillon). Cette technique repose sur un processus chromatographique dans lequel l'adsorbant est la phase stationnaire, l'échantillon ou la solution d'extraction constituent la phase mobile.

L'extraction sur phase solide se déroule en quatre étapes (Rodier et al. 2009<sup>17</sup>) :

- Conditionnement du support
- Percolation de l'échantillon
- Lavage
- Elution

Dans l'objectif de réduire le temps, la sélectivité et le rendement de séparation, une nouvelle technique SPE-disque a été développée. Cette technique ressemble des cartouches SPE classiquement utilisée dans l'analyse de l'eau (Erger and Schmidt 2014<sup>18</sup>). Dans cette technique La phase solide est activé par des solvants organiques et de l'eau pour augmenter la surface efficace et à réduire les interférences. Par la suite, les analytes sont extraits de l'échantillon d'eau en faisant passer un volume connu d'échantillon à travers la cartouche. La matière organique est adsorbée physiquement (forces de van der Waals) et les interactions de liaison hydrogène.

En comparaison avec les cartouches de SPE, la cinétique de transfert de masse et de sorption sont améliorées pour des disques de SPE en raison de la petite taille des particules de l'adsorbant (Amini et al. 2009<sup>19</sup>) (typique dans les disques SPE, 8-10 µm par rapport à des cartouches SPE, 40-60 µm).

### **I.1.4.3. Extraction solide-liquide des substances humiques sur résines adsorbantes**

La Matière Organique regroupant un ensemble de composés très varié et complexe. De ce fait, la matière organique est définie par des critères opératoires permettant de la classer en plusieurs fractions.

L'emploi des résines non ioniques Amberlite XAD est une des techniques les plus prisées car ces polymères synthétiques macroporeux (ester acrylique ou polystyrène) permettent à la fois de séparer, d'extraire et de concentrer des fractions de matière organique. Les protocoles les plus utilisés ont été mis en évidence par Thurman & Malcolm ([Thurman and Malcolm 1981<sup>20</sup>](#)) qui consistent à procéder à la séparation des acides humiques (AH) par précipitation à pH acide, et les acides Fulviques (AF) par adsorption sur résine XAD-8. La MO non précipitée et non adsorbée correspond à la MO hydrophile. Alors que Malcolm & Mac Carty ([Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>](#)) ont préconisé un protocole dont le principe repose sur l'extraction des acides humiques (AH) à pH acide, le fractionnement des composés hydrophobes sur résine XAD-8, DAX-8 ou XAD-7 et les composés transphiliques sur résine XAD-4, la matière organique non précipitée et non adsorbée sur aucune résine correspond aux composés hydrophiles.

Les protocoles développés pour le fractionnement sur les résines XAD non ioniques ont pris presque une certaine standardisation, néanmoins l'adaptation personnelle de ces protocoles aux besoins et aux contraintes de chaque étude a conduit à plusieurs possibilités pour le même protocole :

**Martin et Mousset et al.** ([Martin-Mousset et al. 1997<sup>21</sup>](#)): ils ont utilisé le protocole de Malcolm & Mac Carty (1992) pour le fractionnement de la MO des milieux naturels aquatiques, pour déterminer l'origine allochtone ou indigène de la MO.

**Imai et al.** ([Imai et al. 2002<sup>22</sup>](#)) ainsi que Kang et al. ([Kang et al. 2002<sup>23</sup>](#)): Ils ont utilisé avec succès le fractionnement et l'extraction de la MO par le protocole de Mac Carthy dans les milieux entropiques.

**Leenheer et al.** ([Leenheer et al. 2001<sup>24</sup>](#)) ont utilisé le protocole de Mac Carthy dans les milieux naturels contaminés par des sources entropiques, sans qu'aucune contre-indication ne soit rapportée.

L'application de différentes procédures expérimentales a conduit à plusieurs définitions d'une même fraction.

Le terme « substances humiques », désignant une partie majeure de la MO, défini à travers le facteur de capacité  $k'$  et les résines utilisées :

· **Selon Thurman et Malcolm** (Thurman and Malcolm 1981<sup>20</sup>) : les substances humiques selon Thurman et Malcolm correspondent à la fraction de la MOD adsorbée sur une résine XAD-8 à pH 2 (et désorbée par la soude à 0.1M) dans des conditions vérifiant la rétention à 50% d'un composé présentant un  $k'$  de 100.

· **Selon Leenheer** (Leenheer 1981<sup>25</sup>) : Leenheer considère que les substances humiques correspondent aux mêmes conditions du protocole de Malcolm et Thurman avec rétention à 50% et  $k' = 50$ , sur résine XAD-8.

· **Selon Medjbri** (Mejbri et al. 1995<sup>26</sup>): Medjbri considère que la résine XAD-7 est mieux adaptée pour définir les substances humiques.

Selon Weis et al. (Weis et al. 1989<sup>27</sup>) : ils préconisent plutôt la résine XAD-2 pour définir les substances humiques des lixiviats.

· **Selon Malcolm et Mac Carthy** (Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>) : **Aiken et al.** (Aiken et al. 1992<sup>3</sup>): Ce protocole est similaire à celui de Thurman et Malcolm avec l'ajout d'une nouvelle fraction de la MOD. Cette dernière est obtenue par percolation de la MOD non retenue sur les résines XAD-8 ou DAX-8 ou XAD-2 ou XAD-7 à travers la résine XAD-4 en appliquant un  $k'=50$ , cette nouvelle fraction est appelée « transphilique », alors que la MOD non retenue sur les deux résines garde la terminologie « d'hydrophile ».

#### **I.1.4.4. Concentration de la MO par les techniques membranaires**

Les technique membranaires les plus fréquemment utilisé dans la concentration de la MON dans les milieux aquatique sont : la concentration par osmose inverse (OI), la nanofiltration et l'ultrafiltration (UF). Les deux fractions organique et inorganique peuvent être concentrées utilisant ces techniques, les trois techniques sont basées sur le même principe opératoire. La différence particulière principale entre les différentes techniques membranaires est leurs respectif taux de rejet des solutés (Perdue 2009<sup>28</sup>), et aussi sur les mécanismes de séparation.

Le principe de concentration de la matière organique sur les membranes est basé, principalement, sur les mécanismes de tamisage, la sorption et la diffusion :

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) et nanofiltration (NF) sont des membranes poreuses dont la séparation est basée sur les effets de tamisage et de friction.
- osmose inverse (OI) est une membrane non poreuse, et peut être considérées comme un milieu dense où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les

chaînes moléculaires du matériel de la membrane, ou même la solubilisation des analytes dans la membrane.

- Membranes échangeuses des ions. Le principe de séparation est basé sur les échanges des charges.

### **Concentration par ultrafiltration (UF)**

L'UF est un processus d'isolation membranaire sous pression, dans lequel les solutés dissout sont séparés selon leurs poids. La séparation de la MON par l'UF s'effectue par des membranes avec différentes coupures (100 KDa, 10 KDa, 1KDa,...) établi par les fabricants, qui calibrent les membranes en mesurant le rejet des macromolécules ayant les poids moléculaires connus (Kitis et al. 2002<sup>29</sup>).

Le fait que pour une membrane donnée le mélange complexe de la matière organique à une gamme des taux de rétention, seulement les composés haut poids moléculaires sont concentrées, dans ce cas le concentrat obtenu ne sera pas représentatif de la solution initiale en charge organique. Ainsi lorsque cette technique est utilisée pour concentrer la MON des eaux douces, le concentrat obtenu est relativement propre (la plupart des corps dissous inorganiques passent avec l'éluat). Les avantages les plus importantes de l'UF sont sa vitesse et qu'elle ne nécessite pas l'utilisation des produits chimiques. Plusieurs auteurs ont recommandé l'application de cette méthode pour la concentration la MOD des eaux de des eaux de surface (Perdue and Ritchie 2003<sup>30</sup>).

### **Concentration par nanofiltration**

La nanofiltration (NF) est un procédé membranaire qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse.

La NF est une technique très efficace pour la séparation de la MON des eaux de surface (Jarusutthirak et al. 2007<sup>31</sup>, Hong and Elimelech 1997<sup>32</sup>). En général, la membrane de NF peut retenir les molécules organiques ayant des poids moléculaires supérieur à 300 Daltons. La membrane NF fonctionne à basse pression dans l'ordre de 3.45 – 10.34 bars (Kilduff et al. 2004<sup>33</sup>).

### **Concentration par osmose inverse (OI)**

La séparation par l'osmose inverse (OI) est une technique rapide, efficace et également avéré une méthode réussite pour l'isolement et la concentration de MOD dans les eaux naturelle. Elle présente plusieurs avantages : non utilisation des produits chimiques tel que les solvants, la concentration des échantillons aux valeurs élevées, avec des taux de récupération de la MOD environ 90 (Kitis et al. 2001<sup>34</sup>).

Le principal problème de l'utilisation de cette technique, la Co-concentration des composés inorganiques, les conséquences de cette Co-concentration peuvent être évitées on utilisant des résines échangeuse de cations, dans ce cas un échantillon d'eau douce peut être concentré jusqu'à 30 fois.

Le tableau suivant fourni les statistiques de plusieurs résultats ayant étudiés la concentration de la MOD en utilisant l'osmose inverse et l'ultrafiltration :

<b>Ultrafiltration CPM (KDa)</b>	<b>Taux de Récupération de la MO %</b>
100	31
10	48
1	66
Osmose inverse	88

Tableau 1: Pourcentage de récupération de la MOD utilisant membranes (osmose inverse, d'ultrafiltration) avec différentes coupure de poids moléculaire (CPM) (Drever 2005<sup>35</sup>).

## **I.2. Analyse et caractérisation des substances humiques**

L'analyse et la caractérisation des substances humiques demeure problématique vu la complexité et la variabilité des sources étudiées. En effet la caractérisation des substances humiques doit être considérée comme une étude exceptionnelle (Filella 2014<sup>36</sup>). La caractérisation au niveau moléculaire reste insatisfaisante (Derenne and Nguyen Tu 2014<sup>37</sup>).

L'analyse globale des substances humique, est effectuée par des méthodes habituellement pratiquées pour l'analyse du carbone organique. En plus de ces techniques classiques s'ajoute une méthode très spécifique aux composés aromatiques en l'occurrence l'indice SUVA.

### **I.2.1 Méthodes d'analyse globale de la matière organique**

Dans la pratique la matière organique naturelle aquatique (MON) est usuellement représentée par la mesure du carbone organique totale (COT) ou dissous (COD); l'absorbance dans l'ultraviolet (UV), ou sa demande chimique en oxygène DCO. La MON est aussi principalement responsable de la couleur marron-jaune dans l'eau, donc la mesure de la couleur peut donner des indications sur la quantité de la matière organique naturelle présente dans l'eau (Matilainen et al. 2011<sup>38</sup>).

#### **I.2.1.1 Carbone organique dissout (COD) et demande chimique en oxygène DCO**

Comme la matière organique naturelle dans l'eau est un mélange très complexe, sa concentration est considérée comme la somme des concentrations des milliers de composés organiques individuels. L'approche pratique pour mesurer la concentration de la MON dans l'eau est de mesurer la concentration du CO<sub>2</sub> produites lorsque la MON est complètement oxydée (Perdue 2009<sup>28</sup>). La détermination précise du Carbone Organique Total (COT) et du Carbone Organique Dissous (COD) revêt une grande importance dans la compréhension des rôles géochimiques, environnementaux et écologiques de la matière organique en milieu aqueux (Aiken et al. 2002<sup>39</sup>).

COT/COD : La concentration de la MON dans un échantillon non filtré est exprimée en terme de carbone organique total (COT). Quand l'échantillon est filtré à travers un filtre 0.45µm avant l'analyse ; la concentration de la MON est exprimé en terme de (COD). La différence entre COT et COD c'est la concentration de la matière organique particulaire (MOP).

Une estimation alternative des concentrations en MOD est la mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), qui correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder l'ensemble des composés organiques. La DCO peut fournir de bonnes corrélations avec la concentration en MOD.

### **I.2.1.2. UV 254nm**

**Principe :** La spectroscopie d'absorption Ultra-violet (UV) est la mesure de l'atténuation d'un faisceau de lumière après avoir traversé un échantillon. La concentration d'un échantillon donnée en COD est proportionnelle à l'absorbance UV, selon la loi BEER–Lambert.

N'importe quelle longueur d'onde de 220 à 280 nm a été considérée comme la plus appropriée pour des mesures de la MON. Par exemple, l'absorbance à 220 nm est associée à tous les deux chromophores carboxyliques et aromatiques, considérant que, l'absorbance à 254 nm est typique seulement pour les groupes aromatiques (APHA. et al. 2005<sup>40</sup>).

### **I.2.1.3. Absorbance spécifique (SUVA)**

Absorbance UV spécifique ou SUVA est le rapport de l'absorbance UV à 254 nm (déterminée sur les échantillons préalablement filtrés) à la teneur en carbone organique dissous (COD) de l'échantillon :

$$\text{SUVA} = \text{UV}^{254} / \text{COD} \quad [\text{L}/\text{m}.\text{mg}\text{-C}]$$

Le paramètre SUVA constitue un bon indicateur du caractère aromatique (aromaticité) de la matière organique dissoute présente dans les eaux naturelles. Et aussi décrit la nature de MON dans l'eau en termes hydrophile hydrophobe :

- SUVA > 3 indique un caractère principalement hydrophobe et particulièrement des composés aromatiques
- SUVA < 3 illustre principalement les composés hydrophiles.

Des recherches récentes ont étudié la relation entre l'indice SUVA et la réactivité de la matière organique avec le chlore (Ma et al. 2014<sup>41</sup>). Une forte corrélation a été observée entre l'absorbance moléculaire et la teneur en carbone organique des substances humiques (Kitis et al. 2002<sup>29</sup>). De même, la réactivité du COD Des substances humiques aquatiques avec les oxydants, tels que le chlore, est fortement dépendant sur l'aromaticité de la matière organique (Weishaar et al. 2003<sup>42</sup>).

Le SUVA, donc, s'avère un paramètre utile pour estimer le contenu aromatique dissous de carbone dans les systèmes aquatiques.

## **I.2.2. Méthodes de caractérisation des substances humiques**

Pour caractériser la matière organique extraites des eaux de surface, différents méthodes de caractérisations sont utilisables, la spectrométrie UV, la fluorescence, la spectrométrie infra rouge, ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN <sup>13</sup>C). La pyrolyse CG/SM, permet quant à elle de caractériser les structures organiques présentes dans un échantillon d'eau.

Le schéma global de la caractérisation de la matière organique est illustré dans la figure 3 suivante :

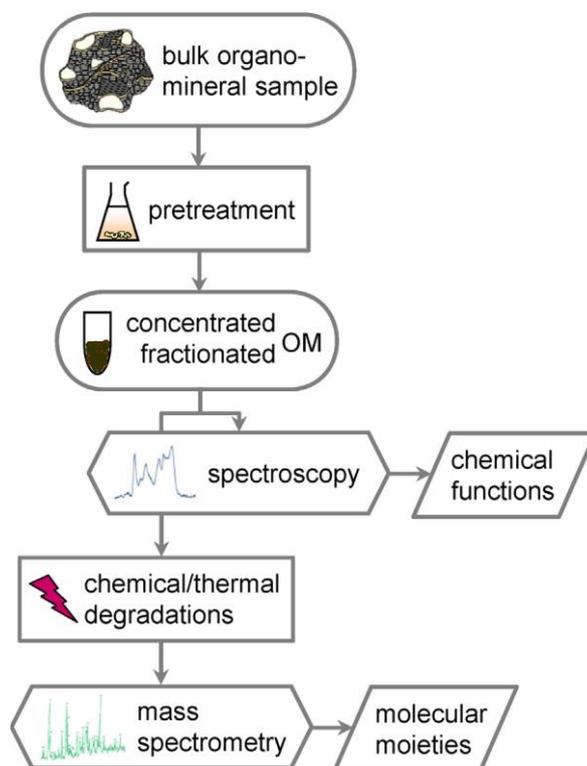


Figure 3 : Schéma typique de la caractérisation moléculaire de la matière organique (Derenne and Nguyen Tu 2014<sup>37</sup>)

### I.2.2.1. Analyse des groupements fonctionnels par FTIR

Le grand avantage de la caractérisation de la matière organique par des méthodes spectroscopiques naturelle est qu'elles ne sont pas destructives. Elles permettent de mieux comprendre la nature et à l'abondance relative des fonctions chimiques impliquées dans le MO tels que des acides carboxyliques ou des groupements aromatiques.

Les outils spectroscopiques les plus couramment utilisés pour analyser de la MON spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie de résonance nucléaire (RMN, principalement carbone 13). Cependant, FTIR fournit peu d'informations sur la composition chimique (Derenne and Nguyen Tu 2014<sup>37</sup>). Le progrès le plus remarquable en spectroscopie FTIR se trouve sur le remplacement de la source de lumière conventionnelle avec un rayonnement synchrotron (ou rayonnement de courbure), qui se traduit par une augmentation considérable de la luminosité et le rapport signal sur bruit (Lehmann and Solomon 2010<sup>43</sup>).

La spectrométrie infrarouge est utilisée essentielle pour la surveillance de l'extraction, fractionnement, et procédure d'isolation et études de la MON, et comme outil de

caractérisation pour la détermination des structures de la MON et du contenu de groupe fonctionnel (Leenheer 2009<sup>44</sup>).

La spectroscopie IR est une technique qui permet de déterminer les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  sont absorbées par la molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les spectres infrarouges présentent une variété de bandes, chacune spécifique à une liaison chimique.

Les fonctions des substances humiques peuvent être déterminées par spectrométrie FT-IR. Une liste des fréquences maximales caractéristiques pour ces fonctions est présentée dans le Tableau 2. Plusieurs études de caractérisation des substances humique à l'aide de cette technique ont montré un spectre IR avec des caractéristiques communes.

Généralement le spectre montre clairement des bandes majeures à 3600  $\text{cm}^{-1}$  : élongation des liaisons O-H (phénol, hydroxyle et groupement carboxyliques) ; 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  : élongation des groupements méthylène et méthyle des chaînes aliphatiques ; 1720  $\text{cm}^{-1}$  : élongation des liaisons C=O (principalement appartenant à des groupements carboxyliques, mais aussi à des groupements carbonylés de type cétones ou aldéhydes) ; 1200  $\text{cm}^{-1}$  : élongation des liaisons C-O. (Leenheer 2009<sup>44</sup>, Platikanov et al. 2010<sup>45</sup>).

Fonction	Fréquences maximales $\text{cm}^{-1}$
O-H	3600-3300
C-H	2960 et 1380 ( $\text{CH}_3$ ), 2940 et 1460 ( $\text{CH}_2$ )
COOH	2700-2200, 1720
COOR	1760
C=C, -C=O	1660-1600
COOH	1280-1150
SOOH	1040

Tableau 2. Différentes fonctions identifiées par FT-IR des substances humiques.

Platikanov et al ont isolé et fractionné les substances humiques d'une eau de rivière, en matière organique colloïdal, hydrophobe, et transphilique, ensuite ont caractérisé les différentes fractions par FT-IR.

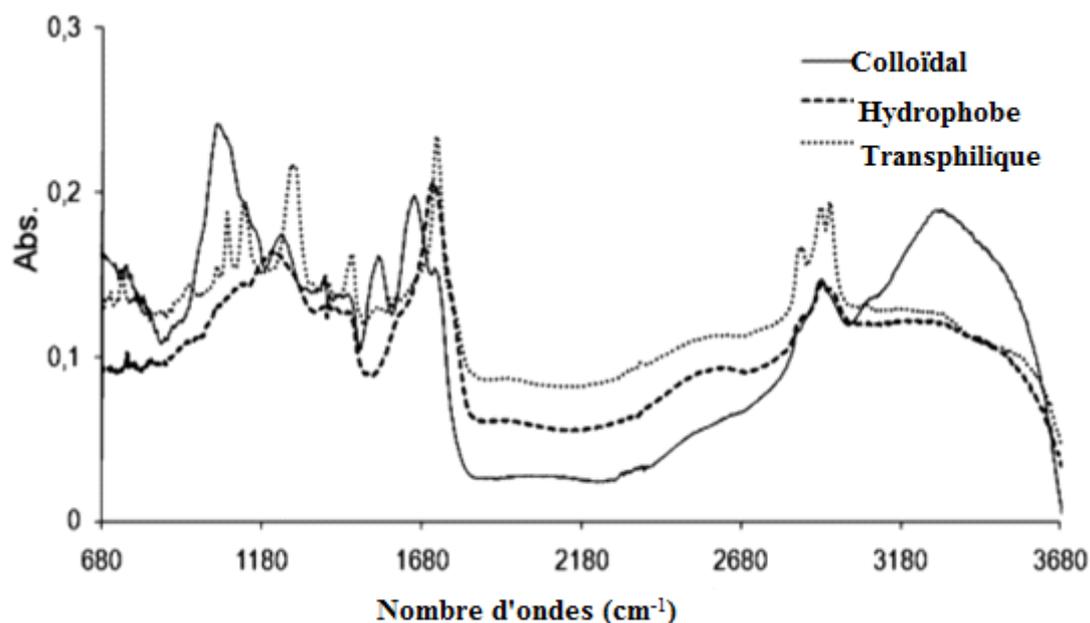


Figure 4: Spectre FT-IR pour les fractions : colloïdal, hydrophobe, et transphilique de la MOD (Platikanov et al. 2010<sup>45</sup>).

### I.2.2.3. Caractérisation de la MO par pyrolyse GC-MS

La méthode de caractérisation pyrolyse CG-SM est une technique importante qui a été développée pour identifier les structures moléculaires complexe de la MO (Templier et al. 2005<sup>46</sup>, Chow et al. 2009<sup>47</sup>). Cette méthode a permis d'élaborer plusieurs modèles des substances humiques (Schulten 1996<sup>48</sup>, Schulten and Leinweber 1996<sup>49</sup>).

Le développement de cette technique a permis de surmonter certaines limites analytiques de cette méthode (Parsi et al. 2007<sup>50</sup>).

Le principe de cette méthode est basé sur l'injection de l'échantillon (solide) dans le four du pyrolyseur à une température de 400 à 700°C. La programmation de la température permettra de fragmenter les macromolécules (polymères) et la volatilisation simple des molécules organiques (adjuvants, solvants, monomères résiduels, pollution...) présentes dans l'échantillon.

Tous ces fragments pyrolytiques et les molécules volatilisées sont entraînées dans une colonne chromatographique, puis identifiés par le détecteur MS (spectrométrie de masse). La reconnaissance de fragments pyrolytiques « traceurs » et la comparaison à ceux obtenus avec des matrices connues permet l'identification certaine de la (ou des) matrice(s) polymérique(s) de l'échantillon.

Vessel MicroScale Sealed pyrolysis (MSSV) est une nouvelle technique très prometteuse pour caractériser la matière organique (Berwick et al. 2010<sup>51</sup>, Ladjavardi et al. 2013<sup>52</sup>). On utilise

quelques microquantités pour vaporiser ou pyrolyse des matrices solides dans un système fermé. Cette technique est complémentaire aux techniques classiques de pyrolyse flash où la résolution chromatographique de composés organiques polaires peut être limitée.

En effet, cette technique favorise la réduction des fragments NOM polaires et augmente considérablement les rendements des produits à analyser par GC-MS ([Greenwood et al. 2006](#)<sup>53</sup>, [Berwick et al. 2010](#)<sup>54</sup>).

### **I.3. La réaction des SH avec le chlore et formation des THM**

#### **I.3.1. Les trihalométhanes (THM)**

##### **Définition**

Les trihalométhanes (THM) sont les principaux sous-produits chlorés (SPC) connus de toutes les familles des SPC comme les acides haloacétiques, haloacétonitriles (HAA, HAN ...).

Les sous-produits chlorés sont formés lors de la chloration de l'eau riche en matières organiques et en ion bromures. Ces composés sont présents naturellement dans l'eau de surfaces (Sorlini and Collivignarelli 2005<sup>55</sup>, Rook 1974<sup>56</sup>):

Chlore libre + précurseurs (MON et ion bromure, fluor ...) THM + autres SPC

Les trihalométhanes sont des composés organohalogénés, formés d'un seul atome de carbone substitué par des halogènes, de formule générale  $CHX_3$ , ou X peut être soit du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, soit une combinaison de ces éléments. Les SPC chlorées et bromées sont les espèces les plus fréquemment rencontrées dans les eaux traitées par le chlore et spécifiquement es quatre trihalométhanes :

Le chloroforme ( $CHCl_3$ ), le chlorodibromométhane ( $CHClBr_2$ ), Le dichlorobromométhane ( $CHCl_2Br$ ) et Le bromoforme ( $CHBr_3$ ) (Sorlini and Collivignarelli 2005<sup>55</sup>).

#### **I.3.2. Paramètres influençant la formation des THM**

La concentration des THM est influencée par plusieurs facteurs : la nature et la concentration de la MON, la concentration en ions bromures, le pH, la température de l'eau, la concentration du chlore actif, le temps de contact etc.

Les concentrations des THM augmentent avec: la concentration de la matière organique, la concentration du bromure, la dose du chlore, le temps de contact, la température et le pH, tandis qu'ils diminuent avec la concentration en ammoniacque (Deborde and von Gunten 2008<sup>57</sup>).

Plusieurs études Modélisant l'effet de la concentration du chlore et l'ion bromure sur la formation des THM sont basées sur l'hypothèse que chlore et le brome sont incorporés dans structure des sites actifs de la MON selon plusieurs étapes (Hua and Reckhow 2012<sup>58</sup>, Roccaro et al. 2014<sup>59</sup>).

La Spéciation des THM des composés chlorés (chloroforme) et bromé (Bromodichlorométhane, Dibromochlorométhane et bromoforme) est principalement influencé par la concentration de la matière organique et de bromure.

### **I.3. 3. Effet sur la santé et réglementation**

La découverte des THM dans les réseaux d'eau potable en 1974 (Rook 1974<sup>56</sup>), a entraîné la réalisation de nombreuses études pour caractériser les propriétés toxicologiques et épidémiologiques de ces composés. L'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC: International Agency for Research on Cancer) de l'organisation mondiale pour la santé (OMS) et l'Agence de protection environnementale (EPA: Environmental Protection Agency) passent en revue la recherche conduite sur les cancérogènes potentiels qui récapitulent la recherche et classifient le composé (ATDS 1997<sup>6</sup>, USEPA 1998<sup>60</sup>).

#### **a. Effet sur la santé :**

Le Chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et le Bromodichlorométhane ( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ ) sont classés en tant que possible composés cancérigène pour l'homme. Les classifications sont à l'origine des données qui sont extrapolées de la recherche sur les animaux. Ce qui rend difficile de confirmer la cancérogénicité chez les êtres Humains. Dibromochlorométhane ( $\text{CHClBr}_2$ ) et le Bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ) ne sont pas classables, presque il n'est aucune évidence soutenant ces deux composés comme carcinogènes, mais il n'y a pas assez de recherche pour les classés comme non-cancérogène. En conclusion, les études épidémiologiques sont insatisfaisantes pour prouver la cancérogénicité chez l'homme pour chacun des quatre composés (ATDS 1997<sup>6</sup>).

Les effets potentiellement toxiques des THM sur le développement et la reproduction ont été étudiés chez les rats et les chiens (début des années 1990). Les THM se sont révélés foeto toxiques, avec comme effet principal une diminution du poids du fœtus. Ces résultats sont moins significatifs mais continuent à être étudiés, les effets sur la santé seraient liés à une exposition de longue durée (supérieure à 30 ans) à des concentrations dépassant  $50\mu\text{g/l/jour}$ . Donc c'est une problématique sanitaire complexe dont l'enjeu est double : obtenir une qualité bactériologique conforme pour une eau destinée à la consommation sans produire de substances potentiellement toxiques pour la santé humaine (ATDS 1997<sup>6</sup>).

#### **b. Réglementation**

En réponse aux soucis concernant des effets de santé humaine potentiels de THM, les organismes internationaux et gouvernementaux ont établi des normes d'exposition. Comme détaillé dans le Tableau 3.

Composé	EPA TTHMs ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	98/83/CE directif paramétrique THMs( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	OMS valeur directive ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Classification IARC
Chloroforme( $\text{CHCl}_3$ )	80	100	300	(Group 2B)
Bromodichlorométhane( $\text{CHCl}_2\text{Br}$ )			60	
Dibromochlorométhane( $\text{CHClBr}_2$ )			100	(Groupe 3)
bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ )			100	

Tableau 3 : Normes d'eau potable et catégorie d'IARC. Union Européenne.

Classification d'IARC pour les THM : Groupe 2B : possiblement cancérigène chez l'Homme, Groupe 3 C : Non classable quant à sa cancérigénité chez l'Homme.

L'OMS a établi des valeurs guides pour : Le Chloroforme (200  $\mu\text{g/l}$ ), le Bromoforme (100  $\mu\text{g/l}$ ), Bromodichlorométhane. Pour prendre en compte la présence simultanée de ces substances et de leur toxicité, l'OMS ne considère que la somme des rapports entre la concentration mesurée de chaque contaminant et sa valeur guide ne doit pas dépasser l'unité (Pérez et al. 2008<sup>61</sup>).

$$\left[ \frac{\text{CHCl}_3}{200} \right] + \left[ \frac{\text{CHBrCl}_2}{60} \right] + \left[ \frac{\text{CHBr}_2\text{Cl}}{100} \right] + \left[ \frac{\text{CHBr}_3}{100} \right] \leq 1$$

### I.3.4. La formation des trihalométhanes

#### I.3.4.1. Précurseurs des THM

Depuis la découverte des THM dans l'eau potable, la matière organique naturelle évaluée par sa nature et sa concentration a été identifiée comme le principal précurseur des composés organohalogénés formés lors de la désinfection par le chlore. Les premières études ont permis d'identifier les substances humiques comme fraction principale responsable de la formation des THM dans l'eau potable (Rook 1974<sup>56</sup>). Par contre US EPA propose le carbone organique total (COT) comme précurseur global des SPC (USEPA 1998<sup>60</sup>), ensuite plusieurs recherches ont été consacrées à la formation des SPC à partir des différentes fractions isolées de la matière organique naturelle (MON) (Marhaba and Van 2000<sup>62</sup>, Chang et al. 2001<sup>63</sup>, Gang et al. 2003<sup>64</sup>, Korshin et al. 1997<sup>65</sup>).

Le carbone hydrophile joue également un rôle important dans la formation des THM, particulièrement pour les eaux non riches en substances humiques (Liang and Singer 2003<sup>66</sup>). Marhaba et Van (Marhaba and Van 2000<sup>62</sup>) ont conclu que la fraction acide hydrophile (Transphilique) était le précurseur le plus réactif à la formation de THM. Les études récentes

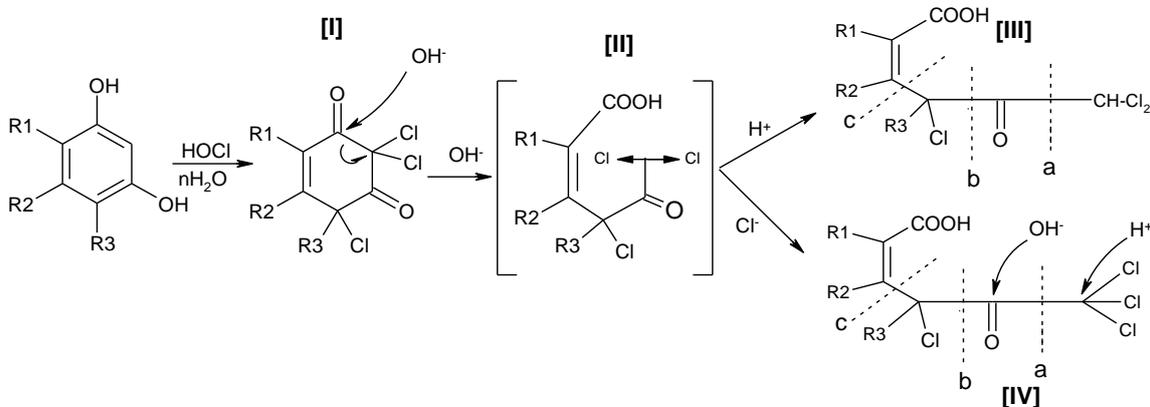
indiquent que toutes les fractions de la MON contribuent à la formation des SPC (Gang et al. 2003<sup>64</sup>).

Parmi les structures phénoliques identifiées dans les substances humiques, des structures de méta-dihydroxybenzene (résorcinol) ont été considérées comme principaux précurseurs de THM des substances humiques, en raison de leur rendement élevé dans la formation des THM. Cependant, d'autres structures pourraient également être responsables de la formation de THM. Les composés phénoliques, dicétones et quelques acides carboxyliques comme l'acide citrique peut être également susceptible de former des THM avec des rendements élevés. Les études structurales ont également montré que le méthoxyl phénolique, et les groupes structuraux cétonique sont les groupes les plus réactifs avec le chlore dans la MON (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>).

### I.3.4.2. Mécanismes de formation des THM

Le mécanisme de formation des THM à partir des substances humiques ayant fait l'objet de nombreuses études. Mais la grande variabilité et la complexité de ces composés rend ce mécanisme un processus complexe et mal compris. Le caractère aromatique des matières humiques est reconnu par de nombreux auteurs comme responsable de la forte réactivité de ces composés avec les oxydants tels que le chlore (Legube et al. 1990<sup>68</sup>).

En raison de son pouvoir d'oxydation et de sa structure chimique caractérisées par la polarisation de la liaison Cl–OH ( $Cl^{\delta+} - OH^{\delta-}$ ), trois genres de réactions peuvent être décrites entre l'acide hypochloreux et les composés organiques: (i) des réactions d'oxydation, (ii) réactions d'addition aux liaisons insaturées, (iii) et réactions de substitution électrophiles aux emplacements nucléophiles (Deborde and von Gunten 2008<sup>57</sup>).



**Figure 5 :** Mécanisme de formation des THM Rook 1974 (Rook 1974<sup>56</sup>, Damien et al. 2009<sup>69</sup>).

La réaction débute par une chloration rapide de l'atome de carbone en ortho, activé par une substitution hydroxyle (composé I sur la figure 5), Une forme intermédiaire (composé II) est ensuite rapidement halogénée (formation de composé IV), ou protonée (formation du composé III) suivant les conditions réactionnelles (Rook 1974<sup>56</sup>, Damien et al. 2009<sup>69</sup>).

En revanche, certaines molécules organiques de structures caractéristiques bien connues sont à l'origine de nombreux essais de laboratoire destinés à mieux comprendre les mécanismes réactionnels de formation des THM et l'influence de chaque type de précurseur sur les rendements et cinétiques globaux de cette réaction. Plusieurs études ont suggéré que les acides carboxyliques aliphatiques, acides hydroxy-benzoïques, phénols et dérivés de pyrrole sont les substrats réactifs des précurseurs organiques pour la formation de THM (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>).

#### **I.3.4.3. Cinétique de la réaction de formation des THM**

La réaction de formation des THM est très rapide durant les premières heures de contact avec le chlore puis sa vitesse ralentit progressivement, il est possible de décrire cette réaction selon deux phases distinctes. Les deux phases peuvent être exprimées par deux réactions parallèles d'ordre 1. D'après la figure 6 La première phase, décrit une réaction rapide, alors que la seconde est une réaction lente (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>).

La présence de deux vitesses de formation des THM s'explique par le fait que la MON contient une variété de substances qui ont chacune leurs propres cinétiques de réaction (Damien et al. 2009<sup>69</sup>).

Dans la première partie de la courbe, pour les temps de contact les plus courts, on retrouve les précurseurs les plus réactifs et productifs de THM avec principalement des structures aromatiques de type résorcinol mais aussi d'autres composés de la famille des  $\beta$ -dicétones ou des  $\beta$ -kétacides. Cette fraction très réactive est responsable d'environ 15 à 30 % des THM totaux formés (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>). La deuxième partie de courbe est typique de précurseurs moins réactifs nécessitant des temps de contact plus longs tout en donnant des rendements de formation de THM moindres. Bien que moins réactifs, ces précurseurs très abondants dans la matière organique naturelle, expliquent jusqu'à 70 % des THM totaux formés. On trouve notamment dans cette fraction de précurseurs les composés de type phénol (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>).

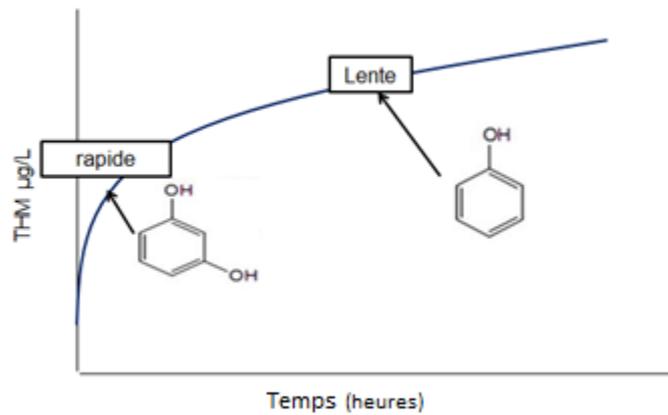


Figure 6. Modélisation de la formation de chloroforme lors de la chloration de la matière organique naturelle, selon (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>).

En raison de la qualité différente des sources d'eau, et processus divers de traitement à l'eau, les paramètres principaux commandant la formation de SPC peuvent changer d'une source à une autre. En outre, la surveillance de SPC prend habituellement du temps et implique des techniques chères telles que l'analyse de chromatographie en phase gazeuse. Par conséquent, l'intérêt particulier s'est le développement des modèles pour estimer la formation du SPC, ce qui peut être une alternative pour la surveillance de SPC dans le domaine. Réciproquement, les modèles peuvent également être très utiles comme des paramètres principaux de vérification opérationnelle de la qualité de l'eau, ce qui peut aider à expliquer le potentiel de formation de SPC. Par conséquent, les modèles aideront à guider la prise de décision dans l'industrie d'eau potable et à réduire au minimum la formation de SPC pendant le traitement à l'eau (Gang et al. 2003<sup>70</sup>).

### I.3.4. Technique d'analyse des THM

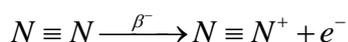
L'optimisation de différentes méthodes analytiques pour la détermination des polluants toxiques est d'une importance capitale. En effet, L'augmentation des seuils de détection offre la possibilité de réduire au minimum leurs concentrations dans l'eau (Nikolaou et al. 2002<sup>71</sup>). Depuis la découverte la formation des SPC plusieurs techniques analytiques ont été développées jusqu'à la standardisation.

#### I.3.4.1. chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse CG-MS et au détecteur à capture d'électrons CG-ECD

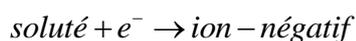
La chromatographie en phase gazeuse (CG) combiné avec une étape de préconcentration, suivie de la détection à capture électronique (ECD) ou de la détection de spectrométrie de masse (MS) sont les principales techniques d'analyse des THM dans l'eau.

### **CG-ECD :**

Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à capture d'électrons (CG-ECD) est une technique employée pour analyser les composés électrophiles en particulier les composés halogénés et aussi peroxydes, groupes d'azote. Il est donc indiqué pour la détermination de THM dans des échantillons d'eau. Le détecteur est analogue à une chambre d'ionisation comportant une source ionisante ( $\beta^-$ ). Lorsque le gaz vecteur le traverse, il se forme sous l'influence des rayons  $\beta^-$  des ions positifs et des électrons libres. Il se produit l'ionisation du gaz vecteur  $N_2$  :



La probabilité de recombinaison est très faible. Les ions sont collectés par des électrodes auxquelles est appliquée une différence de potentiel. Il ya donc formation d'un courant de base. Si une substance électrophile se trouve dans le gaz vecteur il ya capture d'électrons par le soluté :



La recombinaison de l'ion négatif avec l'ion  $N \equiv N^+$  est très probable. Il en résulte une diminution des ions donc du courant de base (APHA 2005<sup>8</sup>, Gwenola and Burgot 2011<sup>72</sup>).

### **CG-SM :**

Le spectromètre de masse offre la possibilité de détecter une grande variété de composés, cette technique donne une indentification rapide et quantitatif des analytes par la comparaison de leurs spectres de masse avec ceux dans une bibliothèque des composés connus. Dans l'analyse des THM dans des échantillons d'eau, cette possibilité est intéressante, surtout quand des chromatogrammes complexes des échantillons fortement pollués sont obtenus. (APHA 2005<sup>8</sup>).

#### **I.3.4.2. Extraction des THM**

Les concentrations des THM en eaux potables est dans l'ordre de ng/L à  $\mu\text{g/L}$ , donc il est nécessaire d'exécuter une étape de préconcentration des analytes pour rendre possible la détection des traces de THM par la méthode analytique choisie. La préparation de l'échantillon est l'une des étapes les plus critiques dans l'analyse environnementale. Dans cette étape, les composés d'intérêt sont séparés de la matrice et sont concentrés pour améliorer la sensibilité, et la reproductibilité de l'analyse (Pérez et al. 2008<sup>61</sup>).

Cette étape de préparation est la plus longue et demande beaucoup d'effort. Lorsque cette étape n'est pas maitrisée peut être une source d'erreur. La tendance courante en chimie analytique est de tenir compte de l'idéologie de "chimie verte", ces dernières années de

nouvelles techniques de prétraitement d'échantillon ont été développées. Elles sont plus rapides plus sélectives et en même temps utilisent des quantités minimales de solvants et de réactifs (Demeestere et al. 2007<sup>73</sup>). Les plus utilisées pour l'analyse des THM sont l'extraction liquide-liquide, l'espace tête (HeadSpace), la microextraction en phase solide (SPME) et purge et piège (Purge & trap) (Lara-Gonzalo et al. 2008<sup>74</sup>). Chacune de ces techniques implique un équilibre de phase différent avant l'analyse chromatographique, et a des avantages et des inconvénients.

#### **a. L'extraction liquide-liquide (LLE)**

L'extraction Liquide-liquide est l'une des méthodes les plus anciennes pour l'isolement des composés organiques de la phase aqueuse. Elle est basée sur le partage des analytes entre la phase aqueuse et un solvant organique. Le cas le plus favorable pour l'analyse est le transfert de 100% des analytes dans la phase organique, Ceci peut être réalisé par le choix approprié du solvant, en ajustant le pH de la phase aqueuse ou en ajustant sa force ionique, l'extraction LLE peut être effectuée manuellement en secouant l'échantillon avec un solvant organique ou automatiquement, ensuite quelques  $\mu\text{L}$  sont injectés dans le system CG. (Biziuk et al. 1996<sup>75</sup>). D'autres techniques plus économiques par rapport aux techniques classiques de LLE sont réalisées avec un volume de solvant de l'ordre de 0.5 à 2 ml. Les solvants les plus usuellement utilisés dans l'extraction des THM sont du n-pentane (USEPA 1995<sup>76</sup>) et d'autres solvants comme n- hexane, le méthyl tetr-butyl éther (MTBE), et leurs mélanges (Biziuk et al. 1996<sup>75</sup>).

#### **b. Microextraction en phase liquide(LPME)**

Bien que l'extraction liquide-liquide soit une technique simple et facile à mettre en œuvre, l'utilisation des solvants reste une source importante de pollution. Le désir de réduire le temps et les volumes des solvants organiques a conduit au développement de nouvelles techniques, la microextraction en phase liquide (LPME). Est un procédé de concentration « solvant-réduit au minimum », seulement quelques  $\mu\text{L}$  du solvant sont nécessaires pour concentrer des analytes. Cette nouvelle technique de microextraction est compatible avec la chromatographie capillaire en phase gazeuse (CG). LPME inclue une grande variété de configurations et type de solvant, pour pallier aux inconvénients et augmenter les limites de détections et peut être classée en trois principales catégories :

- Microextraction d'une seule-goutte (SDME) :
  - Immersion directe (DI-SDME)
  - Espace de tête statique-SDME (HS-SDME)
- Microextraction liquide –liquide dispersif (DLLME)
- Microextraction par fibre-creux (HF-LPME).

Toutes les techniques de LPME peuvent être utilisées efficacement pour l'extraction des THM des échantillons d'eau. Les principaux avantages des systèmes miniaturisés sont :

- L'analyse à grande vitesse avec une haute efficacité,
- Protection de l'environnement (consommation minimale des solvants),
- Et surtout la possibilité de l'automatisation.

L'espace de tête statique (Headspace, HS) a été largement utilisé pour les composés organiques hautement volatils. Un volume d'échantillon connu est prélevé dans un flacon serti en laissant un espace libre, l'échantillon est laissé à une température contrôlée sur le passeur d'échantillon pendant un temps suffisamment long pour que l'équilibre s'établisse entre les phases liquide et gazeuse. Cet équilibre permet d'éliminer les micropolluants de haut poids moléculaire et non volatils, ce qui limite la contamination du système chromatographique. Un petit volume de la phase gazeuse est directement injecté dans le chromatographe, la loi de Henry permet de relier la concentration dans la phase gazeuse analysée à la concentration initiale dans l'échantillon. Une partie de la phase gazeuse est finalement analysé par CG (Janusz 1997<sup>77</sup>). La technique HS statique est probablement la technique d'échantillonnage sans solvant la plus simple et la plus fréquemment employée. Les limites de détection de HS-CG dépendent principalement du mode d'injection et de la sensibilité du détecteur de CG utilisé. Elles s'étendent de 0.05 à 0.7 µg/l pour HS-CG-MS, et de 0.03 à 0.5 µg/l pour HS-GC-ECD (Pérez et al. 2008<sup>61</sup>).

Les principaux avantages de l'espace libre statique-CG (Biziuk et al. 1996<sup>75</sup>):

- La simplicité, la rapidité, et la précision,
- L'élimination de la majeure partie du solvant, composés inorganiques et organique non-volatiles de l'échantillon injecté dans la chromatographie gazeuse
- la possibilité de l'automation de l'analyse.

L'inconvénient principal associé à ce mode est sa basse sensibilité, puisque la concentration des analytes dans l'espace libre peut parfois être au-dessous de la limite de la détection de la technique.

#### **d. Espace de tête statique-Microextraction en phase solide (HS-SPME)**

Comme un outil universel pour l'isolement et la concentration des polluants de différentes matrices, la microextraction en phase solide (SPME) a été présentée et développé par Arthur et Pawliszyn en 1990. C'est une technique qui ne nécessite pas l'utilisation des solvants, basée sur l'équilibre d'adsorption des analytes entre l'échantillon est un polymère enduit sur une fibre de silice fondue. Une fois l'équilibre est atteint, la fibre est enlevée et les analytes

sont thermiquement désorbées dans l'orifice d'injection de chromatographe (CG) (Lara-Gonzalo et al. 2008<sup>74</sup>).

La sensibilité de l'analyse dépend principalement du type de la fibre utilisée. Beaucoup d'études ont été effectués dans lesquelles le type le plus approprié d'enduit polymère pour THM ont été étudiés. La fibre avec la meilleure efficacité d'extraction est carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS). Cependant d'autres fibres ont été utilisés tel que poly diméthylesiloxane PDMS et le PDMS/divinylbenzene (PDMS/DVB) (Biziuk et al. 1996<sup>75</sup>).

Indépendamment du choix de la fibre, d'autres variables importantes à optimiser sont, volume d'espace libre, l'addition du sel, l'agitation de l'échantillon, les temps d'extraction et de désorption, et les températures d'extraction et de désorption. Les avantages de la SPME sont :

- C'est une technique d'adsorption/désorption sans utilisation du solvant ;
- Technique très simple, rapide, efficace et peu coûteuse.
- L'échantillonnage, l'extraction et la préconcentration sont faites dans une seule étape.
- Elle fournit des résultats linéaires pour une large gamme des concentrations pour les analytes.
- Elle a une petite taille, qui est commode et portable ;
- Les meilleurs niveaux de la détection sont obtenus avec HS-SPME (0.3–1.4 ng/L).

Bien que l'utilisation de la fibre de SPME soit de plus en plus populaire, elle présente quelques inconvénients :

- Le fait que cette méthode est basée sur un partage, les petites concentrations sont difficiles à détectés (diminution de la sensibilité),
- Chaque analyte doit être individuellement étalonné et le rendement d'extraction doit être déterminé pour chaque substance.

#### **e. Dégazage-piégeage-CG (Purge & Trap -GC)**

La méthode par dégazage-piégeage - Chromatographie gaz (P&T-GC), est une méthode largement admise pour l'analyse de la matière organique volatile (MOV) dans l'eau, et l'une des méthodologies figurant dans la législation d'EPA pour la détermination de THM dans l'eau (Pérez et al. 2008<sup>61</sup>). La détermination des THM s'effectue en deux étapes, la première consiste à transférer les trihalométhanes de l'échantillon aqueux à l'aide d'un système dégazage-piégeage « Purge and Trap » dans lequel un gaz inerte circule à travers l'échantillon dans un barboteur spécialement désigné à cet effet à la température ambiante, Les trihalométhanes sont ainsi transférés de l'échantillon aqueux sur une colonne contenant un adsorbant ou les trihalométhanes sont captés. Dans la seconde étape, la colonne contenant

l'adsorbant est chauffée et le courant de gaz inerte est inversé afin de désorber les trihalométhanés sur une colonne chromatographique (Pérez et al. 2008<sup>61</sup>).

Cette méthode est très utile pour la détermination des trihalométhanés, avec une limite de détection entre 0.01 et 0.07 µg /L. Comparée à l'extraction liquide-liquide la (P&T-GC) a l'avantage de minimiser l'utilisation des solvants pendant l'analyse, en plus le gain du temps et d'effort pour la préparation des échantillons.

De nos jours les techniques (HS) et (P&T) sont parmi les méthodes de choix préférés en raison d'automatisation facile. Cependant, LLE reste la technique la plus utilisée offrant l'exécution facile avec un investissement beaucoup plus inférieur. Nikolaou et al (Nikolaou et al. 2002<sup>71</sup>) ont comparé l'LLE-GC-ECD, LLE-GC-MS, (P&T)-GC-MS et HS-GC-MS. Leurs résultats ont indiqué que la méthode de LLE-GC-ECD était la plus sensible pour la détermination des trihalométhanés.

#### **f. Directe injection phase aqueuse-GC (DAI-GC)**

La méthode de chromatographie gaz injection directe aqueuse (DAI-GC) évite les étapes de prétraitement et préconcentration. Par conséquent, cette méthode minimise la contamination et la perte de l'échantillon (Yu et al. 2014<sup>78</sup>). Les principaux inconvénients du DAI-CG sont les suivantes :

- (a) interférences possibles en raison des effets de matrice (Demeestere et al. 2007<sup>73</sup>),
- (b) volume d'injection très limité pour GC capillaire (1 – 2 µL), selon les auteurs le volume max ne doit pas dépasser 10 µL (Aeppli et al. 2008<sup>79</sup>).

L'injection des quantités supérieures peut provoquer l'élargissement des pics et changement des caractéristiques de la phase stationnaire. Pour ces raisons l'utilisation de cette technique est très limitée, et elle n'est recommandée que lorsqu'il y a nécessité, exemple analyse des composés solubles dans l'eau et qui ne peuvent pas être extraits (EPA 1996<sup>80</sup>).

## **I.4 Traitement de la matière organique par les procédés conventionnels**

Plusieurs procédés de traitement sont appliqués pour éliminer la matière organique naturelle dans l'eau destinée à la consommation humaine.

Le traitement conventionnel (coagulation/floculation, chloration, décantation et filtration sur sable), est le procédé le plus appliqué dans le traitement des eaux potables. D'autres moyens de traitement comme l'adsorption sur charbon actif, traitement membranaire, ces procédés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec le procédé conventionnel en vue d'améliorer le taux d'élimination des polluants et rendre la qualité de l'eau produite propre à la consommation.

Les sels de l'aluminium ou du fer sont les coagulants les plus largement utilisés pour l'élimination de la matière organique dissoute DOC (Matilainen et al. 2010<sup>81</sup>). D'autres méthodes sont pratiquées comme la filtration sur membrane, l'échange d'ions, filtration sur charbon actif, l'ozonation et de biodégradation, mais la coagulation tend à offrir un équilibre souhaitable entre l'efficacité d'élimination du COD et le coût de traitement (Sharp et al. 2006<sup>82</sup>). La coagulation optimisée est adaptée aux conditions de l'élimination de COD, est reconnue comme la meilleure technique disponible pour contrôler les concentrations l'eau potable en sous-produits chlorés (SPC) (Edzwald and Tobiason 1999<sup>83</sup>, Tang et al. 2013<sup>84</sup>).

Coagulation-floculation ou la flottation sont les premières étapes de traitement de l'eau participant efficace à l'élimination du COD (moyenne 76%), ce qui réduit d'une manière très significative la formation des THM (Gough et al. 2014<sup>85</sup>).

Le but de la coagulation-floculation est la croissance des particules présentes dans l'eau par déstabilisation puis formation des floes par absorption et agrégation. Les floes ainsi formés seront décantés et filtrés par la suite.

### **I.4.1 La coagulation**

#### **Théorie de la coagulation**

La coagulation consiste à la neutralisation des charges électrostatiques portées par les substances colloïdales ou dissoutes (négative) à l'aide d'un produit chimique de charge opposée (positive), appelé coagulant, afin de faciliter leur agglomération en floes décantables ou filtrables.

La coagulation est l'une des opérations les plus importantes dans le traitement des eaux de surface.

#### **Stabilité des colloïdes**

Les particules colloïdales possèdent généralement des charges négatives à leur surface.

Afin de neutraliser cette charge, des ions positifs présentes dans l'eau ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour des colloïdes.

Diverses théories expliquent le phénomène (figure 7) :

- Helmholtz : selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- Gouy –Chapman : la couche d'ions positifs inégalement répartie autour du colloïde, la neutralité s'obtient à plus grande distance.
- Stern : combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

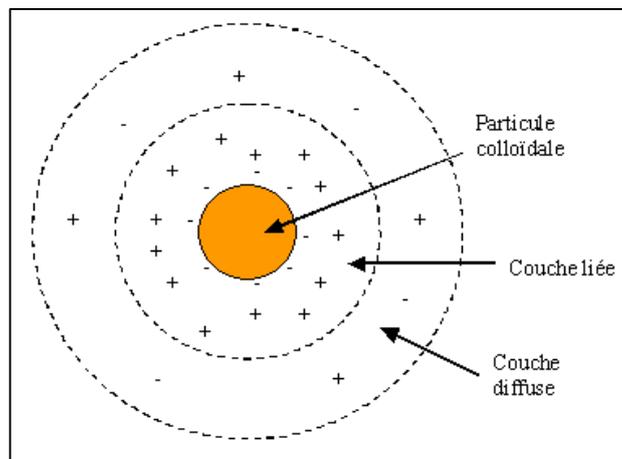


Figure 7. Double couche d'une particule colloïdale (Raymond 1997<sup>86</sup>).

La couche liée : c'est la couche formée par des ions qui adhèrent fortement.

La couche diffuse : c'est la couche formée par des ions qui adhèrent faiblement.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels (figure 8) :

- Potentiel thermodynamique (Nernst).
- Potentiel électrocinétique (Zêta).

Le potentiel Zêta : est la différence de potentiel entre la surface qui sépare les couches liée et diffuse et la surface extérieure de cette couche.

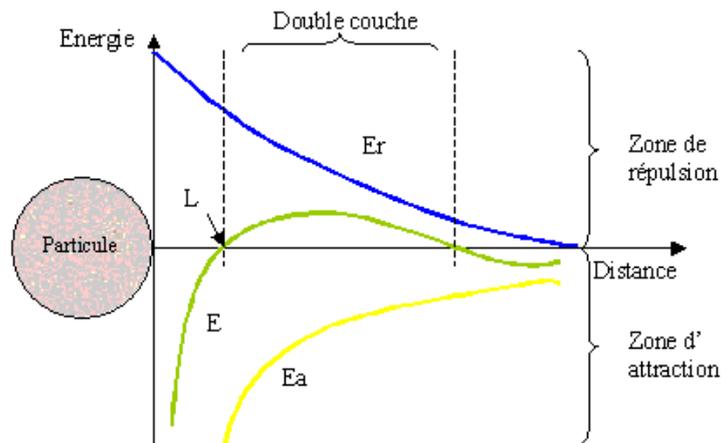


Figure 8. Variation du potentiel de répulsion en fonction de la distance qui sépare deux particules  
(Raymond 1997<sup>86</sup>)

La courbe **Ea** représente l'énergie d'attraction (interactions de Van der Waals)

La courbe **Er** représente l'énergie de répulsion (gradient électrostatique).

**E** est la courbe résultante des deux courbes **Ea** et **Er** elle représente le phénomène général de répulsion électrostatique. Si la distance de séparation des deux particules est supérieure à la distance critique L, les forces de répulsion l'emportent.

### Déstabilisation des colloïdes

Cette déstabilisation, ou coagulation, correspond à l'ajout d'un cation trivalent métallique, le coagulant, qui augmentera la force ionique de l'eau, provoquant la compression de la double couche (c.à.d. réduire ou annulé le potentiel Zêta).

L'énergie de répulsion (**Er**) sera neutralisée et les particules pourront alors s'agglomérer sous l'influence des interactions de Van der Waals (**Ea**). Le résultat de cette compression est présenté ci-dessous figure 9 :

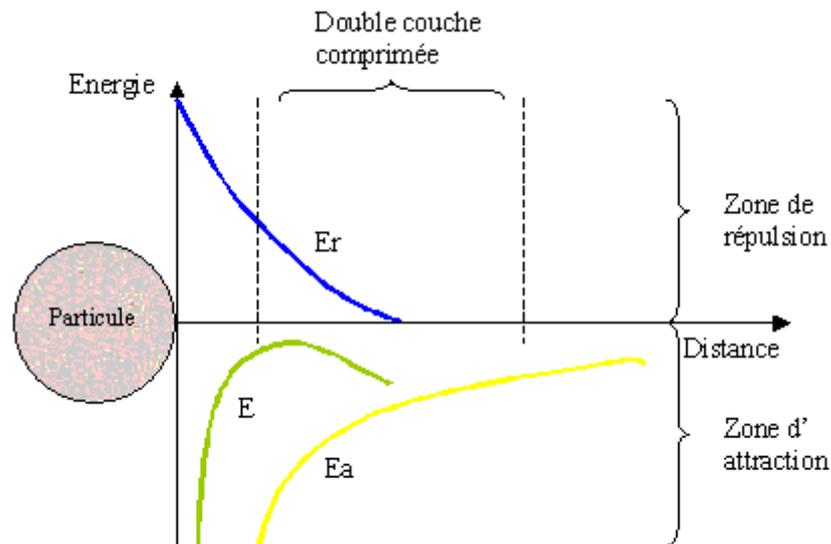
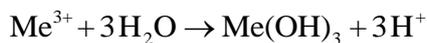


Figure 9. Variation du potentiel de repulsion en fonction de la distance qui separe deux particules.apres compression de la double couche (Raymond 1997<sup>86</sup>).

La coagulation est accompagnée par plusieurs phénomènes tels que l'adsorption et la neutralisation des charges des colloïdes, complexation et l'emprisonnement des particules colloïdales dans un précipité (figure 11) : les cations trivalents métalliques ( $Me^{3+}$ ) utilisés ont la particularité de s'hydrolyser au contact de l'eau et forment un hydroxyde métallique insoluble.



#### I.4.2 Séparation et élimination de la MOD par Coagulation

Historiquement, la coagulation a été employée dans le traitement de l'eau pour éliminer la turbidité, la couleur et les agents pathogènes. Cependant, les conditions optimales pour l'élimination de la turbidité ou la couleur ne sont pas toujours les mêmes que ceux pour l'élimination de la MON (Yan et al. 2008<sup>87</sup>).

La fraction dissoute peut être éliminée par précipitation ou par adsorption (Stephen J 1988<sup>88</sup>). Dans la zone de précipitation le COD forme un complexe avec le coagulant dissous (coagulant-MON) et il précipite quand le produit de solubilité de ce complexe est dépassée. Le COD peut aussi s'adsorber à la surface des hydroxydes métalliques du coagulant qui précipite : C'est la co-précipitation.

Dans le cas de l'aluminium les acides humiques sont adsorbés sur le précipité  $Al(OH)_3$  dans une gamme de PH de 6-8.

Et dans une gamme de pH de 4-5.5 l'acide humique peut être supposé précipité par la neutralisation de charge.

Lorsqu'on ajoute à l'eau les sels d'aluminium ou de fer, ils se dissocient à leurs respectifs ions trivalents  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (Duan and Gregory 2003<sup>89</sup>), ensuite ils s'hydrolysent pour former des complexes solubles possédant haute charges positives, ainsi adsorbés sur la surface des colloïdes négatifs (Duan and Gregory 2003<sup>89</sup>, Pham et al. 2006<sup>90</sup>, Uyguner et al. 2007<sup>91</sup>).

Les mécanismes d'agrégation à travers lequel MON est séparée comprennent une combinaison de neutralisation de la charge, le piégeage, l'adsorption et la complexation avec des ions métalliques de coagulant dans les agrégats de particules insolubles (Fig. 10) (Jarvis et al. 2004<sup>92</sup>).

En raison de la composition variable de MON, le mécanisme d'élimination sera différent pour des types spécifiques de molécules dans l'eau MON (Jarvis et al. 2004<sup>92</sup>, Sharp et al. 2006<sup>93</sup>).

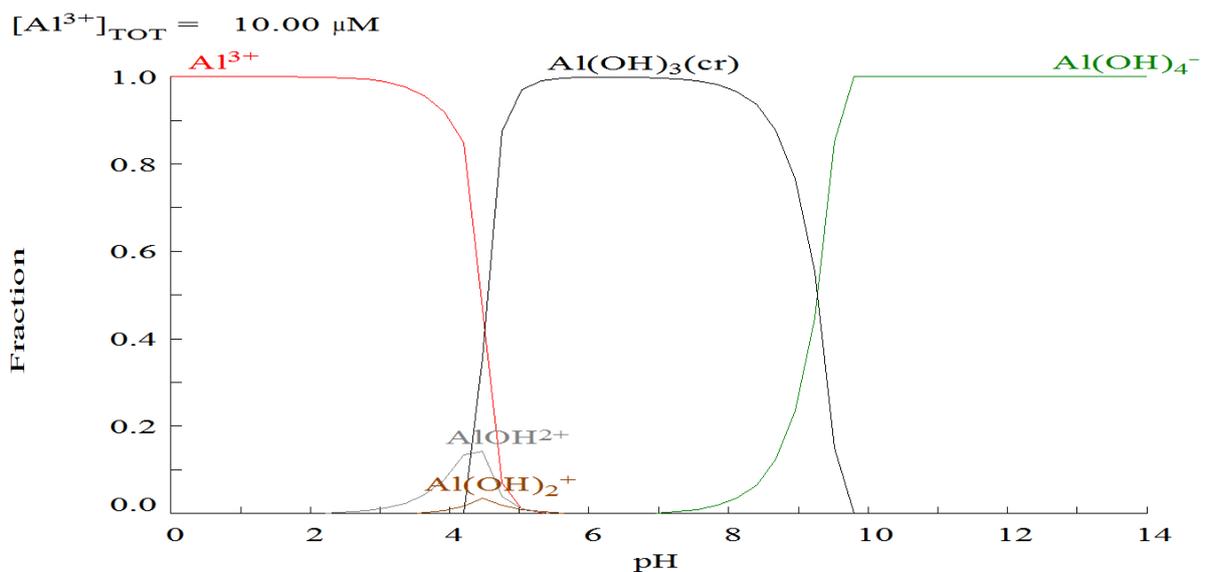


Figure 10. Diagramme de répartition des espèces de l'aluminium diagramme réalisé par HYDRA MEDUSA.

Les substances humiques présentent une charge négative à des pH environnementaux par l'ionisation de leurs groupements carboxyliques et phénoliques. Elles peuvent être considérées comme des polyélectrolytes anioniques de structure indéterminée, mais globalement de hauts poids moléculaires, les procédés de coagulation-floculation n'éliminent que dans une faible mesure ce type de composés (Lefebvre and Legube 1993<sup>94</sup>).

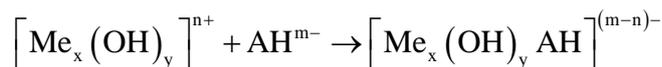
Gregor et al. (Gregor et al. 1997<sup>95</sup>) pensent que la coagulation s'adresse préférentiellement aux acides humiques plutôt qu'aux Acides Fulviques en raison de leur plus haut poids moléculaires et de leur plus faible densité de charge.

En fait il existe surtout deux mécanismes supposés pour l'élimination des substances humiques par des coagulants :

- La liaison d'espèces métalliques aux sites anioniques de la MO pour neutraliser les charges et diminuer sa solubilité. Pour des macromolécules, ceci peut conduire à la précipitation du complexe métal-MO, en formant des particules pouvant être éliminées par sédimentation ou filtration.
- L'adsorption des substances humiques sur les précipités amorphes d'hydroxydes métalliques. A des pH de 5-6, les substances humiques sont négativement chargées et les hydroxydes d'Al sont positivement chargés, permettant une forte adsorption et quelques neutralisations de charge. Le floc peut être alors considéré comme un matériau adsorbant doté d'une grande surface.

Mazet et al. (Mazet et al. 1990<sup>96</sup>) en étudiant l'adsorption sur des floccs préformés d'aluminium indiquent une capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir) de 585mg d'acides humiques et de 740mg d'Acides Fulviques par gramme de floccs. De même Cathalifaud et al. (Cathalifaud et al. 1993<sup>97</sup>) suggèrent que l'adsorption d'AH sur des floccs d'hydroxydes ferriques préformés se réalise selon deux mécanismes simultanés se produisant à la surface des floccs :

- une attraction entre les charges positives du floc et les charges négatives des AH



- un échange d'ion entre les ions hydroxyde du floc et les ions chargés négativement des AH



Dans beaucoup de cas pratiques il n'est pas facile de distinguer la précipitation des mécanismes d'adsorption.

La neutralisation de charge semble dominer pour de faibles concentrations en aluminium et l'adsorption pour de plus fortes. En revanche, à pH 7 seuls des phénomènes d'adsorption sur les hydroxydes d'aluminium semblent intervenir.

Duan et Gregory (Duan and Gregory 2003<sup>89</sup>) rapportent que l'optimum de pH pour éliminer les produits organiques dissous est généralement plus bas (typiquement pH 5-6) que celui des particules en suspension.

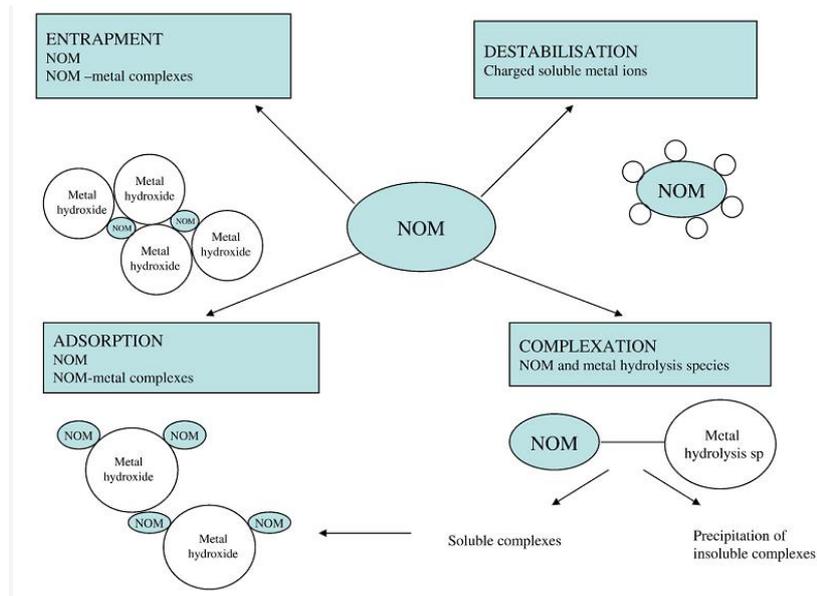


Figure 11. Les mécanismes d'élimination possibles de la MON par coagulation

Adapté par Jarvis et al (Jarvis et al. 2004<sup>92</sup>).

### I.4.3 Procédé conventionnel combinée avec d'autres procédés de traitement

#### I.4.3.1. La coagulation combinée avec le procédé d'adsorption pour l'élimination de la MON

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les substances (gaz ou liquide) se fixent sur une surface solide selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions de Van der Waals. La molécule qui s'accumule à l'interface est appelée l'adsorbat, et le solide sur lequel se produit l'adsorption est appelé l'adsorbant. Les adsorbants utilisés dans le traitement de l'eau sont : le charbon actif, les résines synthétiques et adsorbantes, les résines échangeuses d'ions, les oxydes métalliques, les hydroxydes et les carbonates, alumine activée, les zéolites, les argiles...etc. Les substances organiques qu'on veut éliminer comprennent les composés organiques et inorganiques dissout d'origine naturelle et anthropique.

L'adsorption joue un rôle important dans l'amélioration de la qualité de l'eau. Le charbon actif, par exemple, est plus souvent utilisé pour adsorber des composés organiques spécifiques qui altèrent la qualité organoleptique (goût, couleur et odeur), ainsi que la matière organique naturelle (NOM), qui peut donner de la couleur à l'eau et se combiner avec le chlore pour former des sous-produits de chlorés (SPC).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'USEPA comme une des meilleures technologies de «control environnemental» (Derbyshire et al. 2001<sup>98</sup>).

En plus de l'adsorption sur du charbon, un certain nombre d'autres procédés d'adsorption sont importants dans le traitement des eaux tels que les hydroxydes d'aluminium et de fer qui se forment durant la coagulation et le carbonate de calcium et des précipités de l'hydroxyde de magnésium qui se forment dans le processus d'adoucissement par la chaux.

Les pesticides adsorbés sur les particules d'argile peuvent être éliminés par coagulation et par filtration.

Les résines échangeuses d'ions et les résines adsorbantes synthétiques sont utilisées pour l'élimination efficace de composés organiques et inorganiques choisis, ainsi que la MON.

### **Le charbon actif**

Le charbon actif peut être utilisé en poudre (CAP) ou en grain (CAG).

Le charbon actif poudre est ajouté directement à l'eau à traiter, typiquement sous forme de suspension au niveau du mélangeur rapide. Il est utilisé pour régler les problèmes saisonniers en raison de son faible coût d'investissement et de flexibilité. Cependant, quand des doses élevées sont nécessaires pour de longues périodes, le charbon actif granulé (CAG) est une alternative économique au CAP. CAG est utilisée dans des lits de filtres rapides fixes autonomes, installés après les filtres à sables. L'utilisation de lits fixes CAG permet d'atteindre des capacités d'adsorption très élevées et contrôle facile des processus, cela n'est possible avec l'utilisation du CAP. Le coût d'investissement élevé pour le CAG peut souvent être compensé par une meilleure efficacité, en particulier lorsque les polluants cibles doivent être continuellement éliminés. L'utilisation du CAG doit être envisagée lorsqu'on constate la présence des polluants organiques dangereux pour la santé du consommateur. Le CAG doit être retiré périodiquement du lit d'adsorption et remplacé par CAG réactivé. Une étude de 1977 menée par les comités American Water Works Association (AWWA) a montré que près de 25 pour cent des 645 services publics américains, y compris les 500 plus grand, ont ajouté le CAP (AWWA 1977<sup>99</sup>) En 1984, 29 pour cent des 600 plus grandes stations de traitement ont déclaré avoir utilisé le CAP principalement pour le contrôle des odeurs (AWWA 1986<sup>100</sup>). Selon la base de données AWWA Stats water 1996 (AWWA 1996<sup>101</sup>), CAP a été utilisé jusqu'à 48 % des 543 systèmes d'eau de surface. L'Environmental Protection Agency des États-Unis (USEPA 2002<sup>102</sup>) a sondé 1246 systèmes communautaires de l'eau, et le CAP a été utilisé dans 7,6 pour cent des 620 systèmes d'eau de surface étudiés.

### **L'efficacité du traitement par la coagulation combinée avec CAP**

L'ajout du CAP à la coagulation améliore l'élimination de la MOD jusqu'à 92 %, ce qui conduit à une réduction significative dans la formation des SPC.

Le CAP renforce la coagulation par réduction de la dose de coagulant nécessaire. Donc augmentation de l'efficacité du processus (Szlachta and Adamski 2009<sup>103</sup>).

#### **I.4.3.2 La coagulation combinée avec filtration sur membrane**

Les principaux procédés membranaires sont :

L'osmose inverse, la nanofiltration, la microfiltration, L'ultrafiltration...

Ces procédés ont des capacités différentes d'élimination de la MON (AWWA 1995<sup>104</sup>, Zularisam et al. 2006<sup>105</sup>).

La combinaison de la coagulation et de filtration sur membrane comme traitement complémentaire, permet de réduire la dose de coagulant nécessaire, et une amélioration dans l'élimination ou la réduction du COD et des matières en suspension (Blankert et al. 2007<sup>106</sup>).

La coagulation peut être aussi combinée avec les procédés membranaires en vue de protéger les installations contre le colmatage, Plusieurs études indique que la fraction hydrophobique et hydrophobes dans la MON à un grand impact sur la réduction du débit (Zularisam et al. 2006<sup>105</sup>).

#### **I.4.3.3. Utilisation de la résine échangeuse d'anion MIEX**

La technique est basée sur l'échange des ions par micro-résines anioniques fortement basiques qui ont une grande surface d'adsorption.

Cette technique est efficace pour l'élimination de la MON, elle est utilisée comme un prétraitement avant la coagulation pour améliorer l'efficacité de cette dernière et pour réduire la dose du coagulant (jusqu'à 60%) et aussi pour réduire la production des boues (Shorrock and Drage 2006<sup>107</sup>, Sani et al. 2009<sup>108</sup>).

La combinaison de MIEX avec la coagulation augmente la réduction précurseur COD et SPC (Jarvis et al. 2008<sup>109</sup>, Mergen et al. 2009<sup>110</sup>).

#### **I.4.4. Combinaison de l'ultrafiltration et charbon actif poudre**

L'ultrafiltration peut remplacer le procédé conventionnel de traitement, notamment pour les eaux peu chargée. Cette technique présente plusieurs avantages par rapport au procédé classique : non utilisation des produits chimiques, quantité de boues produites minimales, ne nécessite pas une grande pression (consommation d'énergie), élimination presque totale des microorganismes, MES, colloïdes, bactéries et virus (Stoquart et al. 2012<sup>111</sup>). Malheureusement l'ultrafiltration ne retient pas les petites molécules telles que les micropolluants (pesticides, sous-produits chlorés, solvants chlorés...). Pour pallier à cette

handicape la combinaison de l'ultrafiltration et de charbon actif poudre CAP, peut être une solution optimale. En effet les particules de charbon actif adsorbent les micropolluants, d'une part et les particules de charbon actif à leur tour sont retenues par la membrane de l'ultrafiltration.

**Fixation des pesticides sur CAP**

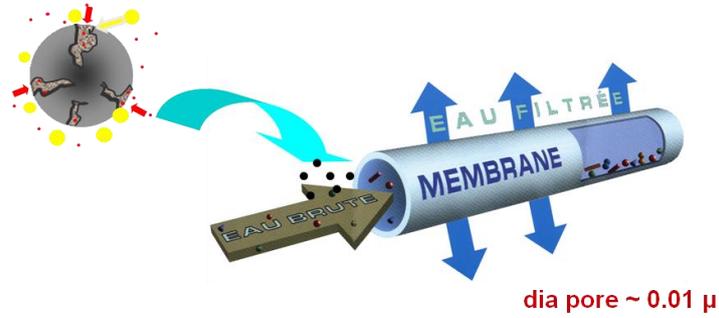


Figure 12. Rétention du CAP par ultrafiltration (Dégrement technologie)

## **II. Matériels et méthodes**

### **Méthodologie du travail expérimental**

Les démarches expérimentales suivies dans ce travail sont :

- Prélèvement de l'eau brute
- Analyse des différents paramètres
- Filtration des échantillons dans un pilote de filtration de 40, 10, 5 et 0.45 $\mu$ m.
- Concentration et séparation des substances humiques et de la fraction transphilique dans une installation conçue au laboratoire
- Caractérisation des fractions obtenues
- Etude comparative de la cinétique de formation des THM à partir des fractions obtenues
- Optimisation de traitement de la MOD par le procédé conventionnel et combinaison avec l'adsorption sur le charbon actif.

### **II.1 Description générale des trois barrages étudiés**

#### **II.1.1 Description du barrage et station de traitement de Ain Dalia (Souk-Ahras)**

Les échantillons étudiés sont prélevés à partir du Barrage de Ain Dalia au niveau de la prise d'eau qui alimente la station de traitement. Ce dernier se situe dans l'est Algérien, exactement dans la commune de Hennancha daïra de Mechroha (W) de Souk/Ahras.

#### **Caractéristique du barrage**

##### **Retenue :**

Capacité brute :(niv.710)	82 millions de m <sup>3</sup>
Capacité utile :	73.4 millions de m <sup>3</sup>
Volume annuel régularisable :	45 millions de m <sup>3</sup>
Cote de retenue normale :	710
Cote de retenue minimum :	684
Cote de retenue maximum :	712.90

**Hydrologie :**

Oued principal	Oued Medjerda
Superficie bassin versant	193 Km <sup>2</sup>
Altitude du bassin versant	1317m à 700m
Pluviométrie interannuelle moyenne sur le bassin	700mm
Apport interannuel moyen sur le bassin	50 millions de m <sup>3</sup> soit 1.6 m <sup>3</sup> /sec
Crue de projet estimé (T = 10 000 ans)	1040 m <sup>3</sup> /sec
Crue des travaux (T = 20 ans)	360 m <sup>3</sup> /sec

**Station de traitement des eaux de barrage Ain/Dalia**

Le barrage de AinDalia est destiné exclusivement à l'alimentation en eau potable. Il approvisionne en eau brute une station de traitement classique de 1200L/s (103680 m<sup>3</sup>/j). Elle se situe à 02 Km en aval du barrage. Cette station desserve quatre wilayas : Souk/Ahras, Tébessa, Oum El Bouaghi et Guelma. Les localités alimentées sont :

**Wilaya de SoukAhras :**

Souk/ahras, M'daourouch, Sedrata, Mechroha, Zarouria, Oued/Kebarit, Drea, Ain/Dalia et Oued/Damous.

**Wilaya de Tébessa :**

Ouenza et Aouinet

**Wilaya d'Oum-Bouaghi :**

Oum/Bouaghi, Berrich Ain/Beidha

**II.1.2 Description du barrage et station de traitement de Ain Zeda (Sétif)**

Le barrage d'Aïn Zada est un barrage en remblais situé à dix kilomètres à l'Est de la ville de Khelil sur l'oued Bou Sellam sur le territoire de la wilaya de Bordj Bou Arreridj en Algérie

Le but principal du barrage est de fournir de l'eau pour la consommation et pour l'agriculture pour la wilaya de Sétif et la wilaya de Bordj Bou Arreridj.

Le barrage d'Aïn Zada possède une capacité théorique de stockage de 121,4 millions de m<sup>3</sup>, fournit 1200 l/s.

Type	Barrage en remblais
Hauteur du barrage (lit de rivière)	50 m
Longueur du barrage	700 m
Épaisseur du barrage (au sommet)	08 m

Épaisseur du barrage (à la base)	260 m
Volume du réservoir	125 Mm <sup>3</sup>
Surface du réservoir	1200 ha

### **II.1.3 Description du barrage de Koudiet Lamdaouar (Timgad (W) de Batna)**

Les échantillons étudiés sont prélevés à partir Barrage de Koudiet Lamdaouar-Timgad au niveau de la prise d'eau qui alimente la station de traitement.

Le Barrage de Koudiet Lamdaouar est situé sur Oued Reboa, au niveau de la Wilaya à 7 km Nord-est de la commune de Timgad.

Les coordonnées géographiques de l'axe du Barrage sont :

X= 84700 m Y= 255140 m Z= 95600 m

La surface du bassin versant est 590 km<sup>2</sup> et le périmètre du bassin est 105 km.

#### **La station de traitement :**

La station de traitement des eaux potables est réalisée au niveau du Barrage de Koudiet-Lamdaouar - Timgad, pour satisfaire en matière d'eau potables les deux wilayas : Batna et Khenchla. La capacité de production actuelle est de 113000 m<sup>3</sup>/j d'eau traitée et 169000 m<sup>3</sup>/j à l'horizon 2030. Depuis juin 2007, 50% de la population de la wilaya de Batna boit l'eau du barrage de Timgad.

Le barrage de Koudiet Lamdaouar de Timgad alimente la wilaya de Khenchela, avec ses 06 agglomérations : Khenchela, Kais, El Hamma, El Mehmel, OuledRechache et Taouzient, par 13 000 m<sup>3</sup>/ jour. Un quatrième couloir est en cours d'étude pour renforcer en eau potable les villes de Chemora, Timgad, Ayoun El-Assafir, Oued Taga, Theniet El-Abed, Chir, Menâa et Tigharghar. La réalisation des ouvrages de transfert de 200 millions de mètres cubes du barrage de Beni Haroun permettra l'irrigation des périmètres de Chemora et AinTouta où l'on projette l'introduction de cultures intensives et à haut rendement sur une superficie de 25 000 ha.

La capacité utile de retenue du Barrage est 69 millions de m<sup>3</sup>.

**Caractéristiques générales du barrage :**

Capacité brute à la cote de 992,50	74, 324 Hm <sup>3</sup>
Capacité utile à la cote	68.000 Hm <sup>3</sup>
Volume annuel régularisable à la cote	18 Hm <sup>3</sup>
Superficie de la retenue à la cote : 992,50	703 has
Côte de la retenue normale	992,50 m
Côte de la retenue minimale	965,00 m
Côte de la retenue maximale	997,00 m

## II.2. Concentration, fractionnement, analyse et caractérisation des substances humiques

La concentration et le fractionnement des substances humiques ont été réalisés au laboratoire à travers une série d'opération comportant les étapes suivantes :

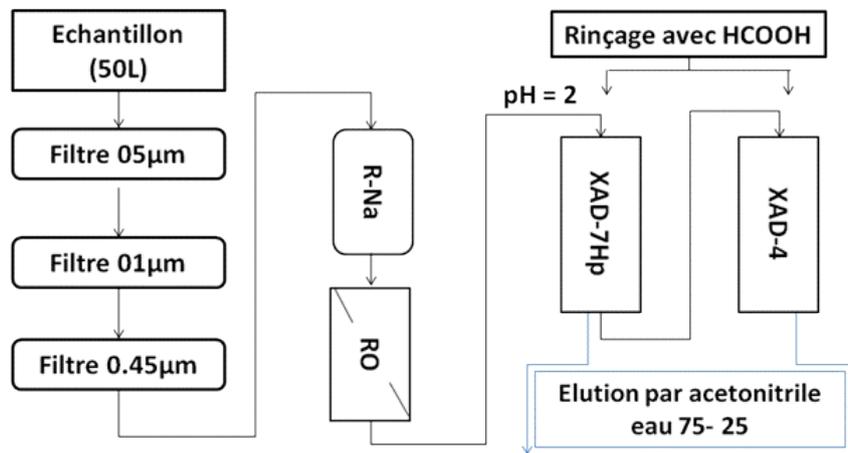


Figure 13 . Protocole de concentration et fractionnement des fractions hydrophobes et transphiliques

### II.2.1. Filtration et adoucissement

50 litres de chaque échantillon ont été prélevés à partir de la prise d'eau brute qui alimente la station de traitement (Barrage Ain Zeda, Ain Dalia et Timgad), respectivement en date du 28 Novembre 2011, 18 Décembre 2011 et 21/05/2012. Les échantillons prélevés ont été immédiatement filtrés dans un pilote de filtration composé de membranes 05µm, 01µm et 0,45 µm (filtre en polymère water qualite member, USA et THOMAPOR).

Adoucissement sur résine cationique forte (amberlite IR-120(Na) BDH chemicals ltd poole England).

### II.2.2. Concentration de la MOD dans un pilote d'osmose inverse

La concentration de la MON est réalisée à l'aide d'un pilote d'osmose inverse, constituée d'une membrane organique semi perméable en spirale (Film TEC Model N° TW 30-1812-50 USA), d'une surface totale de 2,5 m<sup>2</sup> équipée d'une pompe à haute pression 5 bar, et débit de traitement 20 L/h.

La solution d'alimentation (60 litres d'eau adoucie) est placée sous pression et passée à travers une membrane semi-perméable. La solution d'alimentation est séparé en solution de perméat (concentration plus basse en carbone) et une solution de retentât (concentration plus élevée en carbone). La solution de retentât est recyclée de nouveau au réservoir d'alimentation, et la solution perméable est jetée. Cette opération est réalisée en circuit fermé.

Lors de la concentration de la MOD un contrôle permanent du carbone organique et de la conductivité a été assuré jusqu'à la fin de cette étape au niveau du retentât, et du permeat.

Lorsqu'on opère en circuit fermé, les concentrations de tous les corps dissous rejetés par la membrane leurs concentrations augmentent graduellement dans le réservoir, on arrête la concentration lorsque le volume de retentât est concentré 10 fois (05 litres dans notre cas).

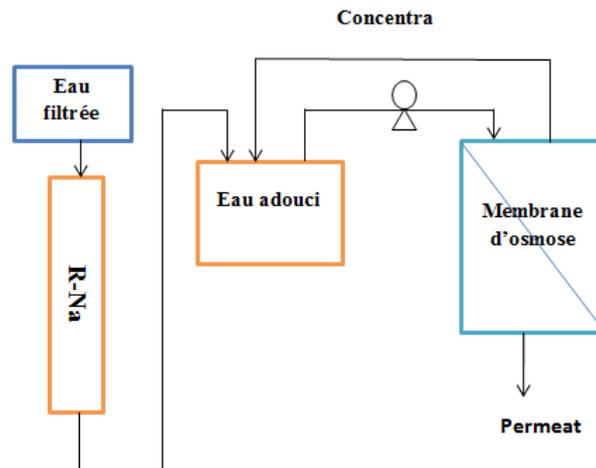


Figure 14. Concentration de la MOD par osmose inverse.

Comme illustré dans la figure 15 suivante La matière organique retenue sur la membrane d'osmose inverse a été désorbée par une solution du NaOH à 0,05M.

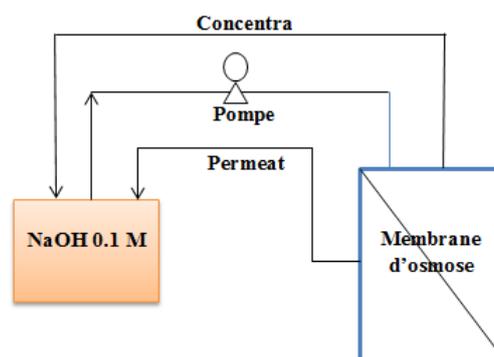


Figure 15 Récupération de la MOD adsorbée sur la membrane.

L'éluat sodique est mélangé avec le concentrat d'osmose.

### II.2.3. Préparation des colonnes de résines XAD

Cette étape est longue, pour cette raison la préparation des colonnes est réalisée avant même le prélèvement des échantillons.

On utilise une colonne en verre de 0.8cm de diamètre et de 50cm de longueur. On remplit sa partie inférieure avec de la laine de verre.

On Pèse exactement 22.925g (correspond à  $V_r = 35$  mL) de résine XAD-7. Mettre la résine dans un Bécher de 200 mL avec environ 100 mL d'eau distillée, puis on verse le mélange par petites portions dans la colonne à l'aide d'un entonnoir. On tapote les parois de la colonne pour favoriser le tassement de la résine. On ouvre alors le robinet pour que l'eau s'écoule lentement, et on poursuit l'addition du mélange homogénéisé par portions successives. Quand toute la résine est introduite, on laisse décanter jusqu'à ce que le liquide qui surnage soit limpide. Fixer une ampoule à brome d'une capacité de 1000 mL sur la partie supérieure de la colonne au moyen d'un tube. Bien serrer le raccord afin d'assurer une bonne étanchéité (l'ensemble est facile à démonter).

On opère de la même manière pour la deuxième colonne XAD-4 (23.8g de résine qui correspond à 35mL).Après remplissage les résines Amberlite XAD-7 et XAD-4, on procède au rinçage de ces dernières par percolation de l'eau distillée pour éliminer toutes les traces de sels de conservation des résines. Ensuite on procède à la purification des résines de la manière suivante :

Nettoyer la résine par lavage successif avec 0.1N NaOH pendant 5 jours. Extraire les résines successivement dans un extracteur de Soxhlet avec le méthanol, dichlorométhane et l'hexane pendant 24H pour chaque solvant et 48H pour l'acétonitriles. Cette étape est très importante pour l'élimination des impuretés qu'elles peuvent contenir telle que les monomères de constitution et les agents conservateurs.

Avant de débiter l'élution les deux colonnes sont acidifiées avec une solution de HCl à 0.1N. Il est très important de nettoyer la résine complètement avant chaque opération d'isolement car la résine non nettoyée peut larguer une quantité non négligeable du COD (Imai et al. 2002<sup>22</sup>).

#### **II.2.4. Fractionnement des substances humique sur résine XAD-7HP, XAD-4**

- Le mélange concentrat et éluat sodique sont acidifié par d'acide chlorhydrique concentré (Redel de Haën 37% Germany) pour être élué successivement sur résines macroporeuses Amberlite XAD-7HP et XAD-4 (Acros organics New Jersey USA). Le protocole utilisé est celui de (Aiken et al. 1992<sup>3</sup>, Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>) avec  $k' = 100$ .
- A la fin de l'élution on rince les colonnes avec une solution l'acide formique à pH2 (HCOOH, Paneac Espagne) pour éliminer les traces de sels de l'eau brute.

- Ensuite, les fractions retenues sur les deux résines ont été désorbées par un mélange d'acétonitrile – eau 75 et 25% (acétonitrile SIGM-ALDRICH). On appelle dans ce travail les substances organiques désorbées de la résine XAD-7HP la fraction hydrophobe symbolisée HPO et les composés organiques désorbés de la résine XAD-4 la fraction transphile symbolisée TRS.
- les deux fractions HPO et TRS obtenues sont ensuite purifiées par évaporation sous vide dans un rotavap. La fraction transphile a été reprise dans l'eau ultra pure, par contre les substances humiques ont été reprises dans un mélange eau-acétonitrile 50-50%, ensuite l'acétonitrile a été évaporé pour récupérer la fraction HPO uniquement dans l'eau ultrapure. Pour les besoins de caractérisation, une partie des fractions obtenues a été purifiée et récupérée sous forme solide.

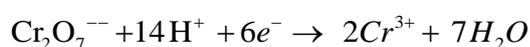
## **II.2.5. Analyse et caractérisation des fractions hydrophobes et transphiles**

### **II.2.5.1. Analyse du carbone organique dissous COD par micro-DCO (ST-DCO)**

La méthode de mesure de la DCO utilisée est la ST-DCO, avec le même principe que la DCO classique. Elle est basée sur l'utilisation de tubes fermés prêts à l'emploi. Ils contiennent tous les réactifs nécessaires et il suffit d'introduire un volume précis d'échantillon, Utilisation minimale des réactifs par rapport à la méthode classique. Donc, elle s'avère moins polluante et facile à pratiquer.

#### **Principe**

La 1<sup>ère</sup> étape L'oxydation chimique par excès de  $K_2Cr_2O_7$ . Cette oxydation est réalisée en milieu sulfurique ( $H_2SO_4$ ), en présence de sulfate d'argent ( $Ag_2SO_4$ ) et de sulfate de mercure ( $HgSO_4$ ), à ébullition à reflux pendant deux heures dans un ballon ou dans un tube muni d'un réfrigérant. Le dichromate de potassium est un oxydant puissant et le sulfate d'argent est un catalyseur d'oxydation utile pour oxyder les chaînes des alcools et acides gras. Les conditions d'oxydation à chaud et en milieu sulfurique permettent également d'oxyder de nombreux constituants organiques avec un rendement de 100% à l'exception des composés à longues chaînes carbonées (au-delà de 120 atomes de carbones, le pourcentage d'oxydation est rarement > 50%), de certains produits aromatiques (purine et pyrimidine 20 à 30%) ainsi que, d'une façon générale, des fonctions amines ou amides. L'ébullition à reflux permet de remettre les composés organiques volatils, présents ou formés au cours de l'oxydation, dans le mélange réactionnel pour que leur oxydation soit la plus complète possible.



**2<sup>ème</sup> étape :** Quand l'échantillon est digéré les ions de dichromate oxydent le carbone organique dissous (COD), ce qui conduit au changement du chrome de l'état hexa-valent  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à trivalent  $\text{Cr}^{3+}$ , les deux espèces de chrome sont colorées et absorbent dans la région du visible. Le dosage de l'excès de dichromate par dosage spectrométrique de l'oxydant résiduel. On utilise la propriété d'absorption à 444 nm.

Pour les solutions dont la  $\text{DCO} \leq 90 \text{ mg-O}_2/\text{L}$  le principe est la mesure de la couleur jaune du chrome (VI) résiduel (dichromate de potassium non consommé pour l'oxydation) à 444 nm ; référant à une courbe d'étalonnage pour déterminer la DCO.

**Réactifs :**

- Les tubes de digestion disponibles dans le commerce contiennent de l'acide sulfurique, du dichromate de potassium, du sulfate d'argent et du chlorure de mercure (II), ils sont disponibles dans différentes gammes de mesure. On utilise des kits avec une gamme basse entre 3 et 150 mg/L (TNT 821 COD MSDS M00486 3-150 mg/L).
- Pour la courbe d'étalonnage et la vérification de la méthode, on utilise une solution de référence préparée avec de l'hydrogénophthalate de potassium ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , 99.8%. Merck).

**Appareillage :**

Il s'agit des kits commerciaux dédiés à la détermination de la DCO par la méthode à petite échelle en tubes fermés, qui se composent :

- De tubes de digestion en verre borosilicaté équipé de bouchons revêtus intérieurement d'un joint en Téflon.
- D'un bloc chauffant compact, capable de maintenir une température uniforme de  $148 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$  et dont les orifices permettent un contact étroit avec les tubes (WTW CR\*2200).
- d'un détecteur photométrique, capable de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 444 nm ( $\pm 20 \text{ nm}$ ). (SHIMADUZ).

**II.2.5.2. Caractérisation par Infrarouge IR**

Les principaux groupements fonctionnels des fractions HPO et TRS ont été déterminés par spectroscopie FTIR. Les échantillons ont été analysés sous forme solide après une étape de vaporisation sous vide dans un rotavap, ensuite les résidus solides ont été transformés en pastilles avec le KBr de 1 à 2 mm, grâce à une pression d'environ 80 bars/cm. Par la suite, les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO FT/IR-4100.

### **II.2.5.3. UV 254nm et l'indice SUVA**

On se limite à la mesure de l'absorbance à 254 nm, Cette absorbance rend compte de l'aromaticité et du caractère hydrophobe des composés des solutions par l'intermédiaire de la valeur de l'indice SUVA qui est calculé par le rapport UV-254 nm/COD.

La mesure de l'Absorbance UV à 254 nm est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque Shimadzu et de modèle PharmaSpec 1700 à double faisceau avec une précision de 0,005 unité DO. Les mesures sont effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

#### **Mode opératoire**

L'estimation de MOD par UV ne nécessite pas un étalonnage de l'appareil puisque la matrice de l'eau varie d'une source à l'autre. On se limite à la mesure de l'absorbance à 254 nm. Cette mesure est en corrélation avec la concentration du COD qu'on détermine par les autres méthodes (DCO, IP) pour le même échantillon.

#### **Expression des résultats**

Hormis l'estimation de la matière organique, l'absorbance UV à 254nm, permet également d'estimer l'absorbance UV relative ou absorbance UV spécifique (Specific UV Absorbance, SUVA) qui traduit l'absorbance d'une solution rapportée à l'unité de carbone organique dissous : indice SUVA = absorbance à 254nm / COD

Avec absorbance à 254nm : absorbance UV à 254nm pour un trajet optique de 1cm (en  $\text{cm}^{-1}$ )

COD : concentration en Carbone Organique Dissous (en  $\text{mg C.L}^{-1}$ )

Le SUVA peut s'exprimer en  $\text{cm}^{-1}/\text{g C.L}^{-1}$  ou en  $\text{m}^{-1}/\text{mg C.L}^{-1}$ .

### **II.2.5.4. analyse du chlore actif**

Le chlore résiduel libre : qui est selon la valeur du pH soit sous forme d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite ou les deux à la fois.

La N, N-diéthylphénylène -1,4 diamine (DPD) En présence d'oxydants, et à pH compris entre 6.2 et 6.5, s'oxyde en un radical semi-quinonique de couleur rose, qui permet un dosage colorimétrique à 510 nm. L'oxydation de la DPD est rapide le chlore qui réagit instantanément avec la DPD.

Pour ce dosage colorimétrique, le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert couvre environ la gamme de 0 à 3 mg/L de chlore actif. La méthode est cependant applicable dans la gamme de 0 à 5 mg/L de chlore, avec une courbe d'étalonnage assez proche d'une droite, dont on pourra utiliser l'équation pour déterminer la concentration en chlore. Une dilution avant le dosage permet d'analyser des concentrations supérieures à 5 mg/L.

Établissement de la courbe d'étalonnage : Pour l'analyse du chlore par spectrométrie, il est nécessaire de pouvoir disposer d'une gamme d'étalonnage reliant l'absorbance mesurée à la concentration en chlore. La solution la plus classique consisterait à préparer des solutions étalons de concentrations connues. Mais il est nécessaire de disposer d'une solution mère de chlore préalablement dosée par iodométrie, qui servira à la préparation des solutions étalons, et la stabilité des solutions diluées de chlore nécessite une grande rigueur.

## **II.3. Relation entre la consommation du chlore et la formation des THM à partir des fractions hydrophobes et transphiliques. Etude comparative entre les eaux de barrage Ain Dalia et Ain Zeda**

### **II.3.1. Cinétique de consommation du chlore et formation des THM**

L'hypochlorite de sodium a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium. L'analyse du chlore libre résiduel a été effectuée par un spectrophotomètre visible de marque avec DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine). Cette méthode est très précise et ne tient compte que du chlore libre. La solution fille utilisée dans la cinétique de consommation de chlore et dans la cinétique de formation de THM est d'une concentration de 140 mg/L.

#### **II.3.1.1. La demande en chlore**

La demande en chlore a été déterminée selon la méthode 5710 B des Standard Methods Américains 21<sup>st</sup> Edition (APHA 2005<sup>8</sup>). Les rapports chlore / carbone organique utilisés sont : 0.5, 1, 1.5, 2 et 3. A une température de 20°C et pH7.0±0.2 (tampon phosphate).

La demande en chlore nous a aidés à choisir des concentrations en carbone organique de différentes fractions de manière à ce que la concentration finale (07 jours) en chlore résiduel soit 2.5±0.5 mg/L pour toutes les fractions. Cette technique nous a permis de mettre dans les différents échantillons et la solution de référence la même quantité de chlore initiale C<sub>0</sub>. Des échantillons de différentes fractions de 250 mL sont chlorés dans des bouteilles en verre fumé et scellés par des bouchons en teflon-lined caps. Le pH est fixé par deux solutions pH7 : mélange phosphate et NaOH et pH 9.2 : mélange acide borique et NaOH. Le mélange des deux tampons nous a permis de balayer le pH entre 7 et 9.2.

#### **II.3.1.2. Analyse des THM**

Les analyses des THM ont été effectuées par chromatographie phase gazeuse LLE-GC-ECD. L'appareil utilisé est GC 17-A classe VP SHIMADZU équipé d'un détecteur radioactif <sup>63</sup>Ni à capture d'électron. Injecteur Split/splitless. Nous avons utilisé la méthode EPA 551.1 (USEPA 1995<sup>76</sup>) modifiée par (Nikolaou et al. 2002<sup>112</sup>, Leivadara et al. 2008<sup>113</sup>, Nikolaou et al. 2005<sup>114</sup>). Cette méthode consiste à ajouter à 35mL d'échantillon à analyser 06g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre (Riedel-De Haën, Germany). Après agitation pendant une minute les THM sont extrait dans 02mL de n-Pentane (MERK, classe GC, Germany). Ensuite 05µL de l'extrait sont injectés dans une colonne capillaire de film 0.25µm, longueur 25m, DI 0,25mm en silice fondue OV17.

La température initiale a été fixée à 35°C pendant 5 min, puis augmentée de 10 °C/min jusqu'à 70 ° C, ensuite augmentée par 20 °C/min jusqu'à 200 ° C. Le temps final de l'analyse

est 14 min. la température de l'injecteur split/splitless a été fixée à 280 ° C en mode splitless. Le débit du gaz a été fixé à 32 mL / min. La température du détecteur radioactif (ECD) a été maintenue à 300 ° C.

La solution mère étalon des THM a été préparée dans le méthanol (Riedel-De Haën, classe GC, Germany), ensuite des solutions étalons ont été préparées dans l'eau ultra pure dans la gamme de 0.25 à 100µg/L. les solutions standards ont été traitées dans les mêmes conditions que les échantillons.

La limite de détection de cette méthode est de 0.8 - 1 µg/L

### II.3.1.3. Modèle de la cinétique de consommation de chlore et formation des THM

Ce modèle a été déjà utilisé dans les études de Gang et al., (Gang et al. 2003<sup>64</sup>) et aussi (Chang et al. 2006<sup>115</sup>).

La consommation du chlore est attribuée à deux vitesses rapide et lente :



$$\text{Avec} \quad \frac{dC_R}{dt} = -K_R \cdot C_R^n \quad \text{et} \quad \frac{dC_S}{dt} = -K_S \cdot C_S^m$$

$$C(t) = C_R(t) + C_S(t). \quad \text{On} \quad \text{définie} \quad f = \frac{C_{R0}}{C_0}, \quad \text{avec} \quad C_0 = C_{R0} + C_{S0}$$

$$C(t) = \left[ (C_0 \cdot f)^{1-n} - (1-n) \cdot K_R \cdot t \right]^{1/(1-n)} + \left[ (C_0 \cdot (1-f))^{1-m} - (1-m) \cdot K_S \cdot t \right]^{1/(1-m)} \quad (n, m \neq 1) \quad \text{Equation (1)}$$

Le modèle du premier ordre pour la cinétique de consommation du chlore a été proposé par (Gang et al. 2003<sup>64</sup>, Chang et al. 2006<sup>115</sup>):

$$C(t) = C_0 [f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) + (1-f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)] \quad \text{Equation (2)}$$

Les facteurs  $K_R$ ,  $K_S$ , et  $f$  ont été déterminés par la méthode de régression non linéaire on utilisant le logiciel XLStat-pro-7.5. Le Modèle que nous avons utilisé pour relier la formation des THM à la consommation du chlore est :

$$\text{THM} = \alpha \cdot [C_0 - C(t)] = \alpha \cdot C_0 [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1-f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)] \quad \text{Equation (3)}$$

Puisque la concentration du carbone organique dissous est proportionnelle à la formation des THM et dans l'objectif de rendre ce modèle plus générale nous préférons travailler avec spécifique THM :

$$\text{Specific THM} = \frac{\text{THM}}{[\text{DOC}]} \quad \text{Equation (4)}$$

$$\text{Specific THM} = \frac{\alpha \cdot C_0}{[\text{DOC}]} [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1 - f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)] \text{ Equation (5)}$$

$$\text{Où } \alpha_s = \frac{\alpha}{[\text{DOC}]} \text{ Equation (6)}$$

$$\text{Spécifique THM} = \alpha_s \cdot C_0 [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1 - f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)] \text{ Equation (7)}$$

Le nouveau paramètre  $\alpha_s$  permet la comparaison entre les différents résultats obtenus. Où :

- $C(t)$  : Le chlore résiduel total (mg/L)
- $C_R(t)$  : Le chlore résiduel de la vitesse rapide (mg/L)
- $C_S(t)$  : Le chlore résiduel de la vitesse lente (mg/L)
- $C_0$  : La concentration initiale du chlore (mg/L)
- $C_{S0}$  : La concentration initiale hypothétique de la vitesse lente (mg/L)
- $C_{R0}$  : La concentration initiale hypothétique de la vitesse rapide (mg/L)
- $f$  : Fraction de la concentration du chlore initiale attribuée à la vitesse rapide
- $K_R$  : Constante de la vitesse rapide ( $\text{h}^{-1}$ )
- $K_S$  : Constante de la vitesse lente ( $\text{h}^{-1}$ )
- $n, m$  : Ordre de la vitesse, respectivement rapide et lente
- $\alpha$  : Facteur de proportionnalité entre la consommation du chlore et la formation des THM  $\mu\text{g-THM}/\text{mg-Cl}_2$
- $\alpha_s$  : Spécifique facteur de proportionnalité entre la consommation du chlore et la formation ( $\mu\text{g-THM}/\text{mg-Cl}_2 \cdot \text{mg-C.L}^{-1}$ ).

## **II.4.Simulation du traitement conventionnel par Jar-test**

L'essai de Jar test vise à reproduire en bécher des conditions similaires à celle retrouvées en usine, c'est-à-dire l'ajout des mêmes doses de produits chimiques, des mêmes temps de contact et des intensités de mélange.

### **II.4.1. Principe**

A des volumes identiques d'eau à traiter, on injecte des quantités croissantes de coagulant de façon à déterminer la dose permettant d'obtenir une eau de meilleure qualité possible.

Une fois la dose optimale de coagulant obtenue, à des volumes identiques d'eau (avec dose optimale de coagulant) à traiter, on injecte des quantités croissantes de floculant de façon à déterminer la dose permettant d'obtenir une eau clarifiée de meilleure qualité possible.

### **II.4.2.Appareillage et réactifs**

Les essais de traitement de coagulation floculation ont été effectués dans un appareil de floculation Jar-test (marque QSI) équipé de 06 postes (06 béchers de haut col de 1L).

La simulation de la coagulation a été réalisée avec une vitesse de 240 tr/min, pendant 5 min.

La floculation a été réalisée avec une vitesse de 45 tr/min pendant 30 min.

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ .

Le polyélectrolyte utilisé est le polyacrylamide anionique.

La turbidité est mesurée par un turbidimètre (2100 Pportable turbidimètre BOX 398, LOVELAND, COLO.U.S.A).

L'ajustement du pH est réalisé par deux solutions :

Solution d'acide chlorhydrique préparée de 1M et de 2M et la solution de soude préparée de 1M et de 2M. Les mesures de pH ont été réalisées par un pH-mètre (inoLab pH 720, Germany).

### **II.4.3.Mode opératoire**

Agiter l'échantillon prélevé et remplir chaque bécher du flocculateur d'un litre d'eau à tester, mettre les pales d'agitation en place.

Noter la température de l'eau brute.

Noter également les autres paramètres physiques de l'eau brute : pH, turbidité, conductivité, matière organique (COD ou UV254).

A l'aide d'une pipette graduée, ajouter le coagulant le plus rapidement possible et de manière reproductible dans chaque bécher.

Les doses appliquées dans chaque bécher sont croissantes de façon à "encadrer" la dose optimale présumée.

L'écart entre deux doses successives de coagulant doit être suffisant pour obtenir des variations significatives de la qualité de l'eau décantée (exemple : une différence de 10 mg/l entre chaque bécher ...)

Démarrer l'agitation à la vitesse de 240 tours/min. Les pales et leur vitesse de rotation doivent être identiques dans tous les béchers.

Déclencher le chronomètre ( $t = 0$ )

Après 5 min d'agitation rapide, réduire la vitesse de rotation des pales à 45 tours/min.

Ajouter des quantités croissantes du flocculant.

Au temps  $t = 30$  min, relever les pales des agitateurs (doucelement en prenant soin de ne pas casser les floccs formés).

Attendre 30 min de décantation.

Prélever, à l'aide d'un siphon, 0.5 L dans chaque bécher suivant le schéma suivant en veillant à ne pas siphonner la surface de l'eau :

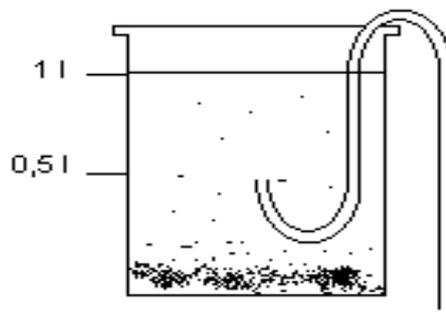


Figure 16. Méthode de prélèvement de l'échantillon après décantation.

## **II.5 Combinaison du procédé conventionnel avec le charbon actif poudre**

Dans cette partie nous combinons les conditions optimales (pH, dose du coagulant) que nous avons déterminés dans la partie III.4 avec des différentes doses de charbon actif poudre. Les essais ont été réalisés en batch, avec un temps de contact de 30 minutes similaire au temps de séjour dans la station de traitement.

Le charbon actif que nous avons essayé est celui utilisé par l'Algérienne des eaux dans le traitement d'affinage.

### III.1. Concentration et fractionnement des substances humiques

Nous exposons dans ce chapitre la qualité physicochimique des échantillons prélevés à partir des trois barrages : Ain Dalia, Ain Zeda et Koudiet Lamdaouar, ensuite nous exposons les résultats de concentration et de fractionnement des substances humiques et la fraction transphilique.

#### III.1.1. prélèvement et analyse de la qualité physicochimiques des trois sources

Les principaux paramètres physicochimiques de l'eau brute des trois barrages sont montrés dans le tableau 4 :

Paramètres	Ain Dalia	Ain Zeda	Koudiet Lamdaouar
		Concentration	
Alcalinité mg /L CaCO <sub>3</sub>	180	160	160
Dureté mg /L CaCO <sub>3</sub>	310	320	350
pH	8.42	7.75	7.6
Conductivité (µs/cm)	665	1379	873
Chlorures Cl <sup>-</sup> (mg/l)	96.1	190	122.5
Sulfates SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	190	160	367
Nitrates NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0.3	3	0.60
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/L	0.03	0.49	0.05
Sodium Na <sup>+</sup> (mg/l)	35	50.3	60.65
Potassium K <sup>+</sup> (mg/l)	4.1	15.22	3,12
COD (mg-C/L)	3.54	12.73	3. 54
UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	0.047	0.105	0,040
SUVA m <sup>-1</sup> .mg C <sup>-1</sup> .L	1.327	0.824	0.762
Turbidité (NTU)	4.1	8.2	5,5

Tableau 4. Principaux paramètres physicochimiques de l'eau brute des trois barrages.

Les paramètres physicochimiques, montrent que le barrage de Ain Zeda est le plus chargé en sels minéraux, et présente les concentrations les plus élevées en paramètres de pollution.

Pour la charge organique on constate que le barrage de Ain Zeda est très chargé avec 12.73 mg-C/L. Cette concentration est considérée comme élevée comparativement aux eaux naturelles de surfaces, ce qui peut expliquer l'apport important en pollution organique à partir du bassin versant et un déséquilibre dans le cycle biogéochimique du carbone. Contrairement au barrage de Ain Zeda les deux autres barrages présentent un taux tout à fait naturel en charge organique globale.

### III.1.2. Concentration de la matière organique

Comme il a été décrit dans la partie II les échantillons d'eau brute ont été concentrés 10 fois.

La concentration de la MOD a été réalisée dans un pilote monté au laboratoire selon la figure 14.

Après cette étape, la matière organique retenue sur la membrane d'osmose inverse a été désorbée par une solution du NaOH à 0,05M (figure 15).

Cette technique permet de récupérer le maximum de la matière organique, par conséquent on augmente le rendement de concentration de la matière organique.

		Barrages	Ain Dalia	Ain Zeda	Koudiet Lamdaouar
Eau brute	Volume litres		50	50	60
	COD mg-C/L		3.54	12.73	3.54
Échantillons adoucis et concentrés	COD mg-C/L		3.54	12.45	3.50
	Taux récupération COD %		100	97.8	99
Concentrat	Volume en litre		4.344	7.270	4.25
	COD mg-C/L		35.53	83.34	45.2
	Taux récupération COD %		87.20	95.19	90.44
Concentrat sodique	Volume en litre		0.61	1.05	0.9
	COD mg-C/L		0.815	11.35	6.54
	Taux récupération COD %		0.28	1.87	2.77
Le mélange	Volume en litres		4.954	8.32	5.15
	COD mg-C/L		31.25	74.254	38.443
	Taux récupération COD %		87.48	97.06	93.21

Tableau 5. Rendement de concentration de la MOD par osmose inverse.

Le taux de récupération du COD a été calculé selon la formule suivante : 87, 97, 93

$$\text{Taux de récupération du COD} = \frac{V_{\text{conc}} \cdot [\text{COD}]_{\text{conc}}}{V_{\text{brut}} \cdot [\text{COD}]_{\text{brut}}}$$

La fuite du COD dans le permeat est très limitée dans les trois échantillons concentrés par osmose inverse, ce qui montre l'efficacité des membranes d'osmose inverse à retenir la MOD (Clair et al. 1991<sup>116</sup>, Mopper et al. 2007<sup>117</sup>). La quantité de la MOD isolée dans le concentra est 87.2%, 95.19% et 90.5 %, le rinçage de la membrane par la soude nous a permet de récupérer une fraction non négligeable de la MOD retenu par la membrane estimée à 0.28%, 1.87% et 2.77% respectivement des barrages Ain Dalia, Ain Zeda et Koudiet Lamdaouar.

Les composés organiques ayant fuités la membrane d'osmose inverse sont hydrophiles ou polaires. En effet le principe de séparation sur la membrane de l'osmose inverse n'est pas basé sur la porosité, mais plutôt sur la diffusion des espèces dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires de la membrane, ou même la solubilisation des analytes dans la membrane. Par contre Zhang et al (Zhang et al. 2014<sup>118</sup>) considèrent que la fraction de perméat traversant la membrane d'osmose inverse (taille nominale des pores de 15 nm) est probablement sont des composés de faible poids moléculaire, cette supposition est juste si on admet que le principe de séparation est basé sur la porosité.

### III.1.3. Fractionnement des substances humiques sur résines adsorbantes

Le fractionnement des substances humiques a été réalisé selon le protocole de Malcolm et MacCarthy (Malcolm and MacCarthy 1992<sup>7</sup>) avec  $K' = 100$ , Où les échantillons concentrés ont été élués successivement sur les deux résines macroporeuses XAD-7HP et XAD-4.

La MOD a été fractionnée en trois classes de composés, selon des critères de polarité basés sur les propriétés adsorbantes des résines est d'ordre purement opérationnel. On distingue les fractions hydrophobes (HPO) et transphilique (TRS) retenues respectivement sur les résines XAD-7HP et XAD-4 à pH acide et les MOD non retenues sur ces deux résines dans les mêmes conditions expérimentales est la fraction hydrophile (HYD).

Le Tableau 3 présente la répartition relative (distribution du COD) de ces différentes fractions pour les échantillons étudiés. Les proportions de chaque fraction sont déterminées par mesure du COD et de l'UV<sup>254</sup> à l'entrée et à la sortie de colonne.

Les pourcentages des fractions sont calculés à partir des Équation (1), (2) et (3)

$$\% \text{ HPO} = \frac{C_i - C_{\text{XAD-7}}}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ TRS} = \frac{C_{\text{XAD-7}} - C_{\text{XAD-4}}}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ HYD} = \frac{C_{\text{XAD-4}}}{C_i} \cdot 100 \quad (3)$$

Tels que :

$C_i$  : Concentration en COD initiale

$C_{\text{XAD-7}}$  : Concentration en COD après passage sur la résine XAD-7

$C_{\text{XAD-4}}$  : Concentration en COD après passage sur la résine XAD-4.

Sources	Ain Dalia	Ain Zeda	Koudiat-Lamedaouar
% HPO	34	46.5	36.8
% TRS	18	22	33.1
% HYD	48	31.5	30.1

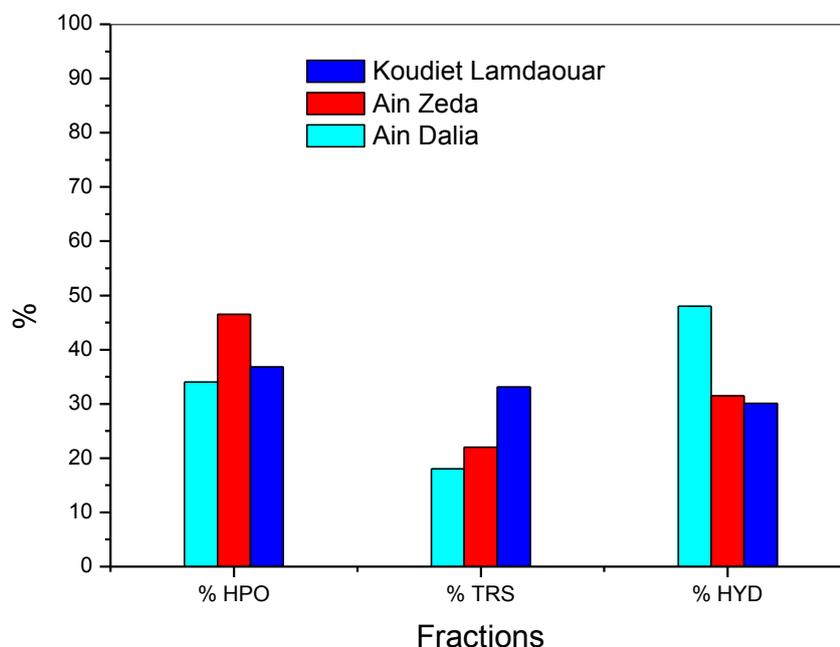


Figure 17. Taux de répartitions des différentes fractions

Les substances humiques et non-humiques dans la MOD changent considérablement d'une source à une autre. Deux sources importantes interdépendantes définissent la richesse des eaux naturelles en matière organique :

**La première source** est allochtone où la matière organique est transférée vers le barrage par érosion du sol. Ce phénomène provoque le transfert des substances humiques, le taux de transfert est lié au régime d'écoulement et la richesse du bassin versant en végétations. Cette source de pollution peut aussi charrier d'autres polluants organiques issus de l'activité industrielle, agricole ou rejets urbains.

**La deuxième source** est la production in situ de la matière organique par photosynthèse.

Ces sources de pollution donnent à l'eau une extrême complexité.

Les résultats de fractionnement des substances humiques des trois barrages montrent que les deux barrages Ain Zeda et Koudiet Lamdaouar sont plus riches en substances humiques, 68.5 et 69.9 % respectivement, avec seulement 52% pour Ain Dalia (on considère que les fractions HPO et TRS représentent les substances humiques).

La comparaison des résultats de fractionnement avec la littérature est résumée dans le tableau 6.

Sources	Fractions	HPO %	TRS%	HYD%
Présent travail	Ain Dalia	34	18	48
	Ain Zeda	46.5	22	31.5
	Koudiet Lamdaouar	36.8	33.1	30.1
Marhaba et Van (Marhaba and Van 2000 <sup>62</sup> )		12	53	18
Korshin et al (Korshin et al. 1997 <sup>65</sup> )		19-62	8-50	2.5-45
Świetlik et al (Świetlik et al. 2004 <sup>119</sup> )		54	7	8
Croue et al (Croue et al. 1997 <sup>120</sup> )		48-65.5	8.5-25	17-34

Tableau 6. Répartition des fractions de la MO comparée avec à d'autres résultats.

Le taux des fractions hydrophobe et transphilique est relativement faible comparativement aux données de la littérature. Cette différence est due à la période chaude de prélèvement où le transfert des composés allochtone est défavorisé d'une part, d'autre part la production de la matière organique par photosynthèse est très favorisée. Les résultats sont confirmés par les faibles valeurs du SUVA de l'eau brute des trois barrages Ain Dalia, Ain Zeda et Koudiet Lamdaouar respectivement 1.32, 0.82 et 0.76.

## III.2 Caractérisation des substances humiques

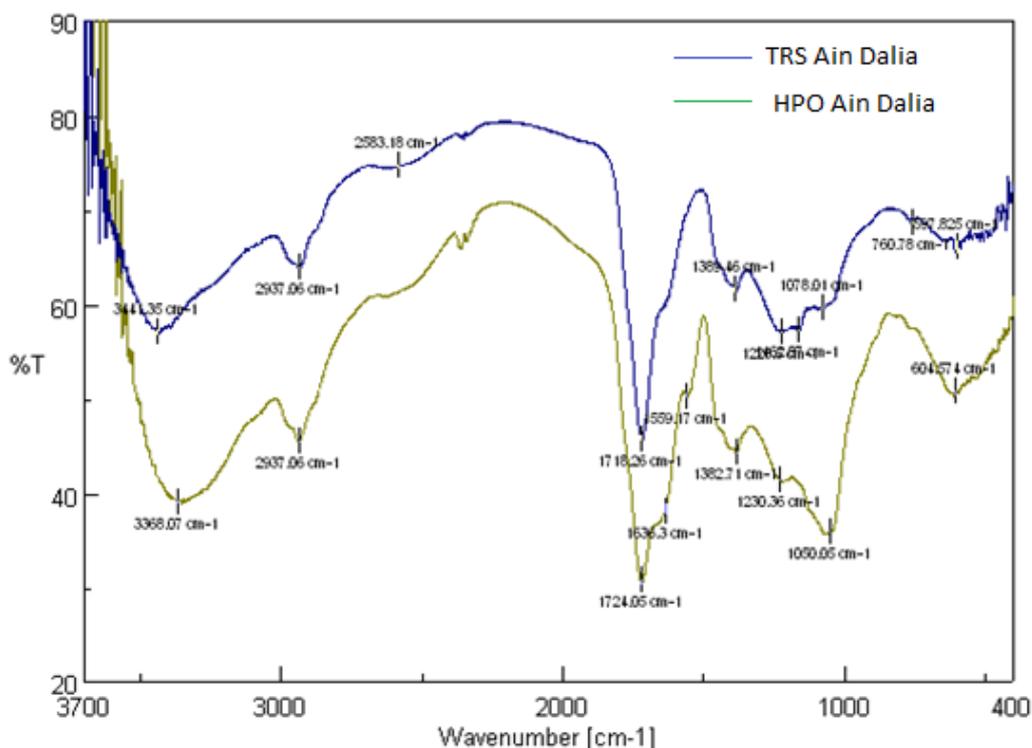
### III.2.1 Infrarouge FTIR

Les spectres infrarouges FTIR des trois barrages présentés dans la figure 18 possèdent les mêmes types de fonctions que celles de la littérature (Leenheer 2009<sup>44</sup>, Platikanov et al. 2010<sup>45</sup>). Aussi on constate une parfaite superposition des spectres ce qui peut témoigner, peut-être, de la pureté des fractions obtenues. La seule différence lorsqu'on compare les différents spectres se réside dans l'intensité des bandes. Ce résultat, confirme deux choses importantes :

- la fraction transphilique est de même nature que la fraction hydrophobe (substances humiques),
- la concentration des différentes fonctions (carbonyle, résorcinol, carboxylique, alcool...) est différente d'une source à une autre.

Ces résultats sont d'une importance capitale dans l'explication du comportement des différentes fractions dans la formation des THM (traité dans le chapitre III.3).

Les spectres présentent trois zones de fréquences d'absorption caractéristiques, à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  (liaison (O-H), entre  $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  (liaison aliphatique C-H) et vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  (liaison C=O).



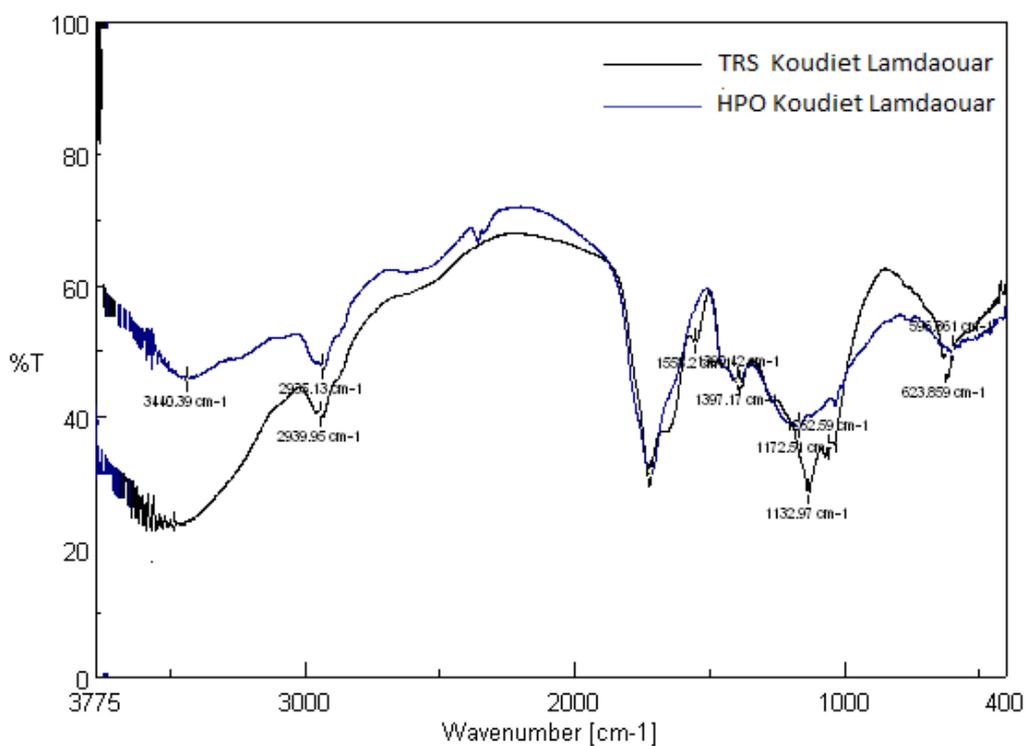
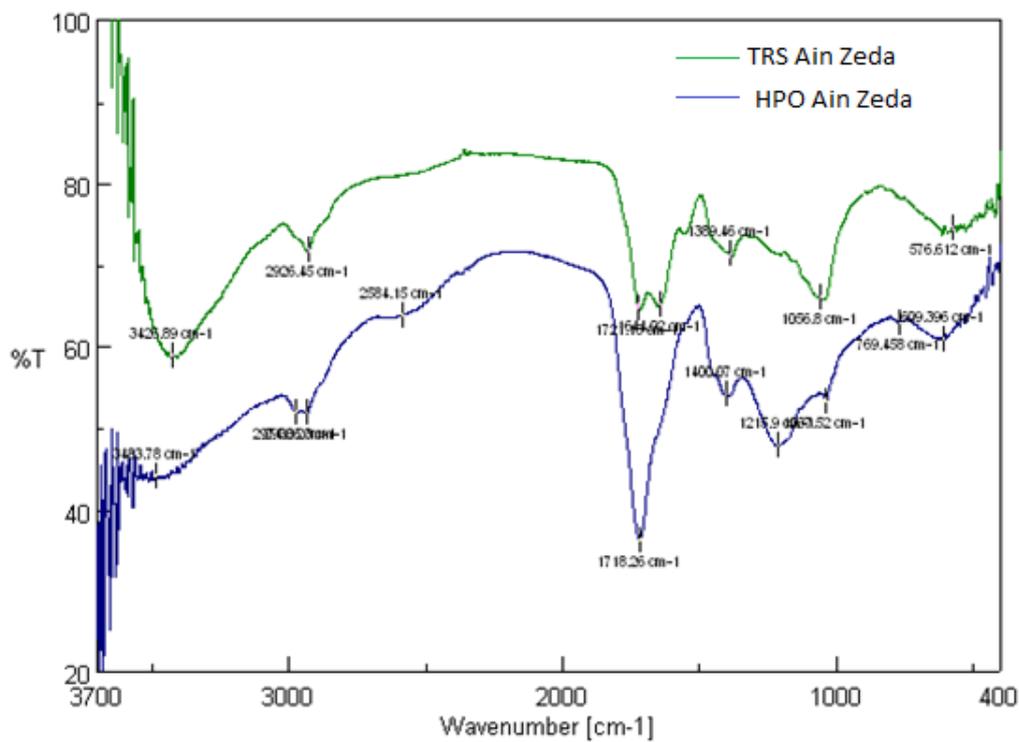


Figure 18. Spectres FTIR des trois barrages.

- Une forte bande à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des groupes OH,
- Une bande à  $2800\text{-}3100$  affectée à l'élongation CH des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  des groupements aliphatiques.
- Les bandes à  $1600\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  et  $1510\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à l'élongation du groupement carbonyle C=O des acides carboxyliques et Cétones/quinones respectivement. La haute intensité du pic  $1730\text{ cm}^{-1}$  des deux fractions indique une grande abondance des groupes carbonyle.
- Les bandes à environ  $1450\text{ cm}^{-1}$  et  $1410$  sont attribué à la déformation CH des groupements  $\text{CH}_2$  des chaînes aliphatiques et aromatiques et  $\text{CH}_3$ .
- Les bandes à environ  $1280\text{-}1137\text{ cm}^{-1}$  sont attribué à l'élongation C-O des phénols ester et éther.

### III.3. étude de la cinétique de formation des THM à partir des fractions HPO et TRS

#### III.3.1 Demande en chlore

La demande en chlore est déterminée comme suit : les fractions HPO et TRS ont été chlorées avec différentes concentrations de chlore et laissées pour une période d'incubation de 07 jours. Les ratios de Cl<sub>2</sub>/DOC sont : 0.5, 1, 1.5, 2 et 3 à une température de 20 ° C et un pH de 7,0 ± 0,2 (tampon phosphate) où :

(Demande en chlore) = (dose initiale de chlore) - (chlore résiduel).

Les résultats obtenus montrent une relation linéaire entre la dose initiale du spécifique chlore

(SSCD) et le chlore résiduel CR  $\left( SSCD = \frac{C_0}{[COD]} \right)$

$$C_R = K \frac{C_0}{[COD]} = K \cdot SSCD \quad \text{Équation 1}$$

Les constant de proportionnalité K des trois sources sont regroupés dans le tableau 7.

Barrages	Ain Zeda		Ain Dalia		Koudiet Lamdaouar	
	HPO	TRS	HPO	TRS	HPO	TRS
<b>K</b>	3.39	2.09	1.67	1.43	2.67	2.47
<b>R<sup>2</sup></b>	0.970	0.981	0.931	0.922	0.99	0.91

Tableau 7. Constante K, qui relie la dose initiale du spécifique chlore et le chlore résiduel C<sub>R</sub>.

Afin d'obtenir la concentration du chlore résiduel (2,5 à 3 mg/L) à la fin d'une période d'incubation de réaction de 7 jours, la concentration de chlore résiduel et la dose initiale de chlore ont été fixés comme suit : C<sub>R</sub> = 3 mg/L et C<sub>0</sub> = 5,46 mg/L pour les deux barrages de Ain Dalia et de Ain Zeda, et C<sub>R</sub> = 3 mg/L et C<sub>0</sub> = 7,45 mg/L pour le barrage de Koudiet Lamdaouar.

Ensuite, les concentrations de DOC préparées pour le suivi de la cinétique de consommation de chlore et de la formation des THM ont été déterminées selon l'équation (1). Les résultats sont regroupés dans le tableau 8.

Barrages	Ain Zeda		Ain Dalia		Koudiet Lamdaouar	
	HPO	TRS	HPO	TRS	HPO	TRS
COD mg-C/L	6.17	3.81	3.05	2.6	5.025	5.087
C <sub>0</sub> mg-Cl <sub>2</sub> /L	5.46	5.46	5.46	5.46	7.45	7.45

Tableau 8. Concentration en COD utilisée dans modélisation de la cinétique de consommation du chlore et de formation des THM.

### III.3.2 Modélisation de la cinétique de consommation de chlore

Les constantes  $K_S$ ,  $K_R$  et  $f$  du modèle de la cinétique de consommation de chlore à différents pH ont été déterminées par la méthode de régression non linéaire en utilisant Le logiciel XLStat-pro-7.5 à partir de l'équation du premier ordre suivante :

$$C(t) = C_0 [f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) + (1-f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)]$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Les mécanismes réactionnels qui peuvent se produire entre les substances humiques et le chlore libre sont de types addition, substitution et oxydation.

L'acide hypochloreux (HOCl) et l'acide hypobromeux (HOBr) sont les sources des espèces électrophiles halogènes. Ils réagissent principalement avec les noyaux aromatiques des substances humiques et avec la partie résorcinol des acides fulviques (Rook 1976<sup>121</sup>).

Source		AinZeda		Ain Dalia		Koudiet Lamdaouar	
pH	Constantes du modèle	HPO	TRS	HPO	TRS	HPO	TRS
pH = 7	f	0.312	0.179	0.327	0.344	0.347	0.354
	K <sub>R</sub>	0.080	0.259	0.179	0.053	0.11	0.328
	K <sub>S</sub>	1E-3	2E-3	2E-3	1E-3	0.006	0.009
	R <sup>2</sup>	0.975	0.984	0.966	0.994	0.989	0.995
pH = 7.73	f	0.338	0.113	0.220	0.233	-	-
	K <sub>R</sub>	0.074	0.577	0.389	0.158	-	-
	K <sub>S</sub>	1E-3	2E-3	3E-3	3E-3	-	-
	R <sup>2</sup>	0.978	0.997	0.98	0.992	-	-
pH = 8.2	f	0.259	0.285	0.229	0.282	-	-
	K <sub>R</sub>	0.542	0.561	1.658	0.634	-	-
	K <sub>S</sub>	2E-3	2E-3	4E-3	3E-3	-	-
	R <sup>2</sup>	0.988	0.993	0.975	0.982	-	-

Tableau 9. Comparaison des paramètres de la cinétique de consommation de chlore à différents pH.

La consommation de chlore selon le modèle obtenu, dépend, simultanément, des trois paramètres  $K_R$ ,  $K_S$  et  $f$ .

La figure 19 montre que durant les deux premières heures, la consommation de chlore a été très rapide ensuite la vitesse de consommation a pris une allure très lente (Urano et al. 1983<sup>122</sup>).

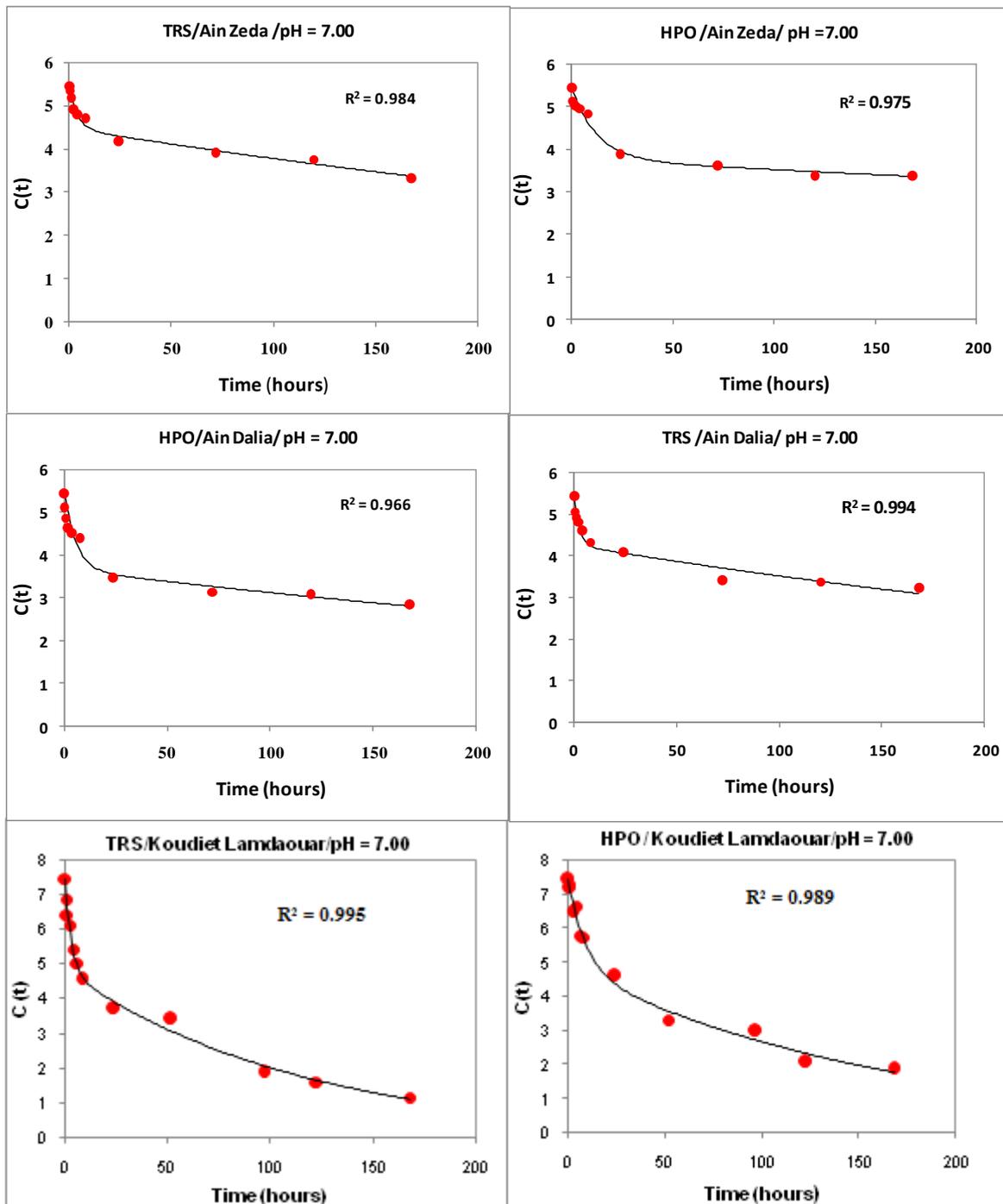


Figure 19. La cinétique de consommation de chlore des fractions HPO et TRS à pH = 7.00 déterminée par régression non linéaire en utilisant le logiciel XLStat-pro-7.5.

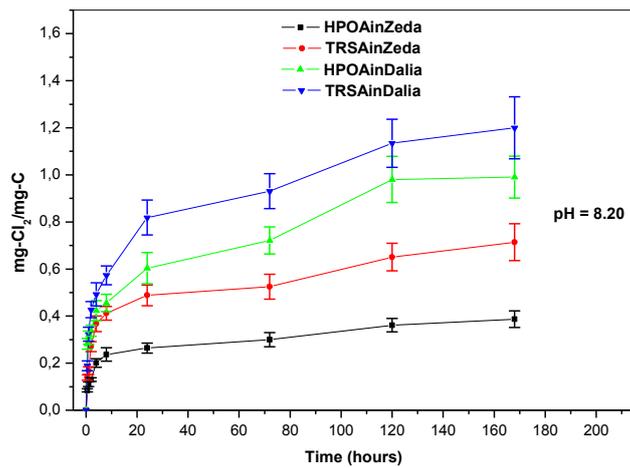
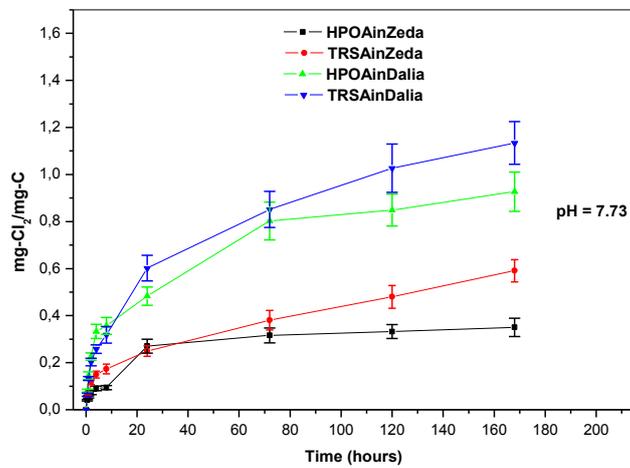
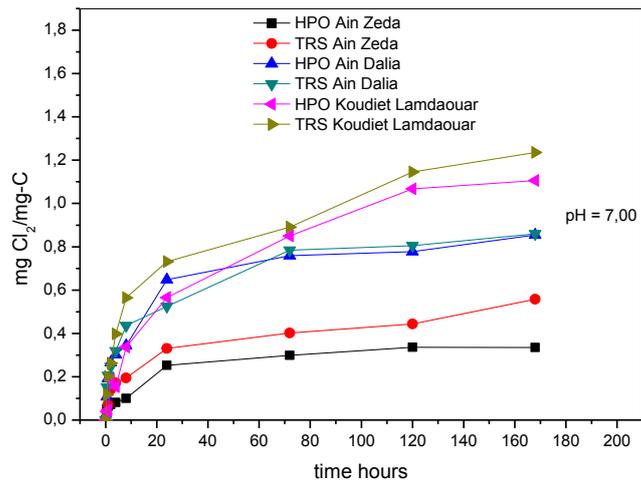


Figure 20. Comparaison entre la consommation spécifique du chlore des trois barrages à pH7 et à pH7.73et pH8.20 pour les le barrage de Ain Zeda et barrage de Ain Dalia.

A pH=7, Le facteur f, qui représente le pourcentage du chlore consommé attribué à la vitesse rapide, a été de 31.2, 32.7% et 34.7% pour la fraction hydrophobe respectivement des barrages Ain Zeda, Ain Dalia et Koudiet Lamdaouar. Dans les mêmes conditions pour la fraction transphilique, le pourcentage du chlore consommé durant la phase rapide a été de 17.9, 22.2% et 35.4% respectivement des deux barrages Ain Zeda, Ain Dalia et Koudiet Lamdaouar.

Lorsque nous avons augmenté le pH la consommation du chlore a augmenté avec évolution irrégulière des trois constantes  $k_R$ ,  $k_S$  et f.

Pour comparer la cinétique de consommation de chlore entre les différentes fractions et à différents pH nous avons calculé la consommation spécifique du chlore exprimée en  $\text{mg-Cl}_2/\text{mg-C}$  comme illustré dans la figure 20.

La consommation du chlore des différentes fractions augmente avec le pH. Les fractions transphiliques consomment le chlore plus que les fractions hydrophobes. Lorsqu'on compare entre les trois sources, la consommation du chlore du barrage de Koudiet Lamdaouar est supérieure à celle de Ain Dalia et Ain Zeda.

### **III.3.3 Relation entre la consommation du chlore et la formation des THM**

#### **III.3.3.1 Cinétique de la formation des THM**

La cinétique de formation des THM a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celle de la consommation de chlore. Nous constatons d'après la figure 21 que la cinétique de formation de THM a suivi pratiquement la même cinétique de consommation de chlore.

Pour comparer la cinétique de formation des THM des différentes fractions, nous exposons dans la figure 21 la cinétique de formation spécifique des THM exprimés en  $\mu\text{g-THM}/\text{mg-C}$ .

Dans cette partie la cinétique de formation des THM a été effectuée uniquement pour deux barrages Ain Dalia et Ain Zeda.

D'après la Figure 21 nous distinguons deux vitesses : une vitesse rapide (de 0 à 02 heures), puis une vitesse lente. Pendant la vitesse rapide, la formation des THM est liée aux précurseurs les plus réactifs, principalement avec structures aromatique de type résorcinol et d'autres composés de  $\beta$ -dicétones ou  $\beta$ -ketoacides (Gallard and von Gunten 2002<sup>67</sup>) alors que pendant la phase lente la formation des THM est liée à des précurseurs moins réactifs. Bond et al (Bond et al. 2009<sup>123</sup>) ont montré que les structures aromatiques de type résorcinol sont les précurseurs les plus réactifs dans la formation des THM. Le mécanisme de la réaction du chlore avec des composés de résorcinol est représenté sur la Figure 5 (Rook 1974<sup>4</sup>, Adin et al. 1991<sup>124</sup>).

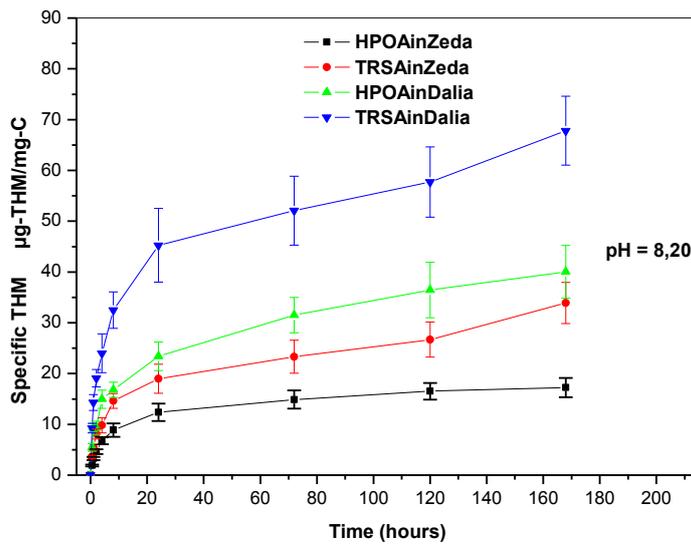
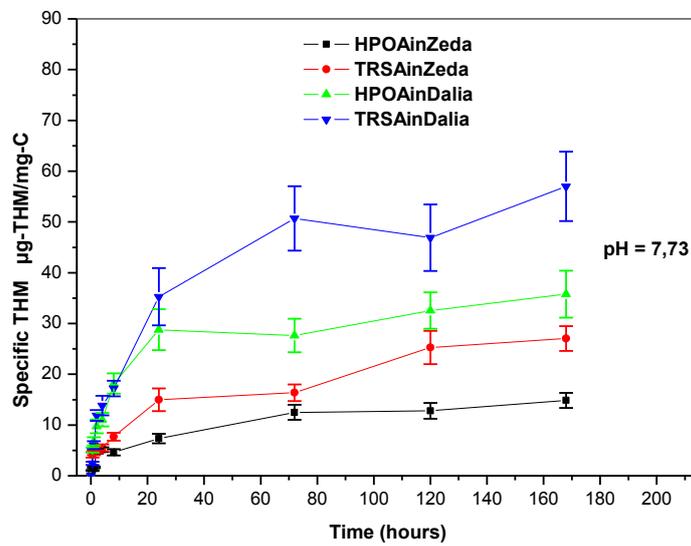
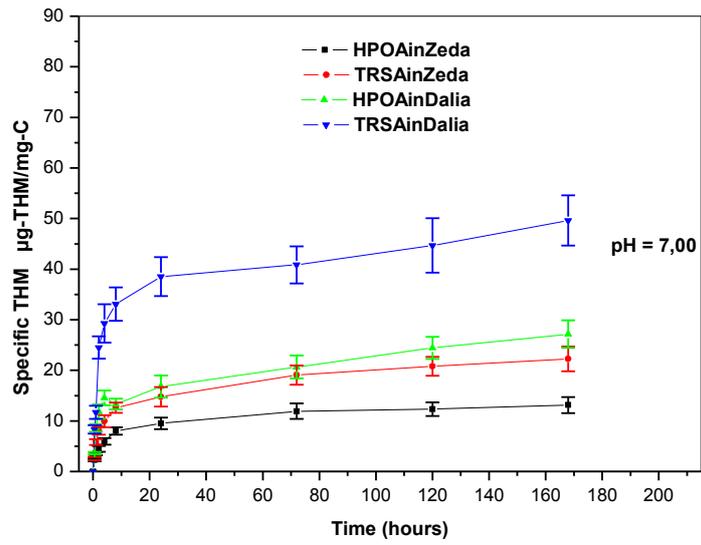


Figure 21. Comparaison de la formation spécifique des THM pour différentes fractions à différents pH (barrages Ain Zeda et Ain Dalia).

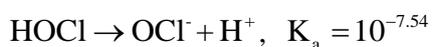
D'après la figure 05 le mécanisme débute par une réaction de chloration rapide de l'atome de carbone en position ortho, activé par substitution hydroxyle (composé I). Une forme intermédiaire (composé II) est ensuite rapidement halogénée ou protonée, selon les conditions de la réaction. Il existe plusieurs voies possibles pour la production de nombreux produits secondaires. Les THM se formeront quand un clivage du composé IV se produit à la position "a".

Les précurseurs les moins réactifs de la matière organique naturelle sont les composés phénoliques et méthyle carbonylés, ces derniers jouent un rôle important dans la demande en chlore et à la formation de la majorité des THM.

Selon Figure 21, la cinétique de formation spécifique des THM des fractions transphiliques est supérieure à celles des fractions hydrophobes. Ce résultat est en parfaite concordance avec les résultats de Platikanov et Marhaba (Platikanov et al. 2010<sup>45</sup>, Marhaba et al. 2006<sup>125</sup>).

Nous avons constaté, d'après les résultats de caractérisation des deux fractions transphiliques et hydrophobes par FTIR, que ces derniers possèdent les mêmes groupements fonctionnels, mais avec des proportions différentes. Ainsi, la fraction transphilique est probablement la plus riche en composés phénoliques et méthyle carbonyle par rapport à la fraction hydrophobe. Bien que ces composés sont moins réactifs (cinétique lente) ils participent à la formation de plus de 70 % des THM.

Il a été également constaté que la formation de THM est fortement affectée par la variation du pH. L'augmentation du pH favorise la réaction de formation des THM (Hansen et al. 2012<sup>126</sup>). À pH = 8.2 le barrage de Ain Dalia a un THMFP spécifique de 67,8 µg-THM/mg-C pour la fraction transphilique et 40.04 µg-THM/mg-C pour la fraction hydrophobe, tandis que pour le barrage de Ain Zeda, ils sont respectivement 33,9 µg-THM/mg-C et 17.24 µg/mg-C, et sont inférieurs à ceux du barrage d'Ain Dalia.



Le pH est responsable de la distribution des espèces hypochlorites et hypochloreux. Selon l'équilibre acido-basique, la concentration de l'ion hypochlorite augmente avec l'augmentation de pH. L'effet du pH sur le processus de chloration peut s'expliquer simultanément par la déprotonation de l'hypochlorite et/ou de composés organiques qui peuvent modifier la cinétique de la réaction (Platikanov et al. 2010<sup>45</sup>, Peters et al. 1980<sup>127</sup>).

Une autre raison probable est que les acides humiques ont plusieurs groupes fonctionnels, en particulier les groupes acétyles qui sont actifs et réagissent avec le chlore à un pH élevé (Fooladvand et al. 2011<sup>128</sup>).

D'autre part, le pH peut affecter les réactions de chloration avec de nombreuses façons. La réaction responsable de la formation de trihalométhanes se produit en deux étapes : la cinétique de la première étape est favorisée par la présence de la forme non ionisée de l'acide hypochloreux (HOCl) à pH bas. La deuxième étape peut être favorisée par le mécanisme de l'hydrolyse catalysée par une base qui a le plus grand effet lorsqu'on tient compte de la réaction globale de formation des THM. La formation de THM augmente à des valeurs élevées de pH parce que beaucoup de réactions d'hydrolyse conduisent effectivement à la formation des THM. En fin de compte, la deuxième étape de la formation des THM est l'étape déterminante (Edzwald 2010<sup>10</sup>).

Le modèle de formation de THM reliant la formation de THM à la consommation de chlore décrit par l'équation :

$$THM = \alpha \cdot [C_0 - C(t)] = \alpha \cdot C_0 [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1 - f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)]$$

Afin de généraliser ce modèle, les nouveaux paramètres appelés spécifique THM et le coefficient du rendement spécifique des THM ( $\alpha_s$ ) ont été introduits, dans les équations suivantes :

$$\text{Spécifique THM} = \frac{THM}{[DOC]}$$

$$\text{Spécifique THM} = \frac{\alpha \cdot C_0}{[DOC]} [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1 - f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)] \text{ où } \alpha_s = \frac{\alpha}{[DOC]}$$

$$\text{Spécifique THM} = \alpha_s \cdot C_0 [1 - f \cdot \text{Exp}(-K_R \cdot t) - (1 - f) \cdot \text{Exp}(-K_S \cdot t)]$$

Les nouveaux paramètres permettent de comparer entre les différents résultats obtenus.

Les valeurs de  $\alpha$  et  $\alpha_s$  ont été déterminées par régression linéaire. Les résultats sont résumés dans le tableau 10.

Fractions		HPO AinZeda	TRS AinZeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
<b>pH = 7</b>	$\alpha$	40.574	45.983	31.164	61.519
	$\alpha_s$	6.576	12.069	10.217	23.66
	$R^2$	0.8174	0.9293	0.838	0.9013
<b>pH = 7.73</b>	$\alpha$	38.824	48	40.057	51.751
	$\alpha_s$	6.292	12.598	13.133	19.904
	$R^2$	0.90	0.95	0.92	0.96
<b>pH = 8.20</b>	$\alpha$	43.68	40.8	38.18	53.73
	$\alpha_s$	7.079	10.708	12.518	20.665
	$R^2$	0.95	0.93	0.94	0.97

Tableau 10. Détermination du coefficient du rendement spécifique des THM ( $\alpha_s$ ) et le coefficient de proportionnalité ( $\alpha$ ).

Le coefficient du rendement spécifique des THM  $\alpha_s$  ( $\mu\text{g-THM}/\text{mg-Cl}_2.\text{mg-C.L}^{-1}$ ) est plus expressif que le coefficient  $\alpha$ , pour la comparaison entre le taux de formation spécifiques des THM des différentes fractions. Bien que la comparaison entre les différentes fractions dépend simultanément des quatre paramètres du modèle. Le Tableau 7 montre que les valeurs de  $\alpha_s$  pour les fractions transphiliques sont toujours supérieures à ceux des fractions hydrophobes. En outre, des études similaires ont été réalisées sur diverses sources. L'étude réalisée par Lu et al (Lu et al. 2009<sup>129</sup>) sur la chloration de la fraction acide hydrophobe de la rivière Songhua a montré que les rendements des spécifiques THM ont été relativement élevés à comparer avec nos résultats. En outre, les résultats de Roccaro et al. (Roccaro et al. 2013<sup>130</sup>) montrent que la formation de THM et d'autres sous-produits chlorés à partir des fractions hydrophobe, transphilic et hydrophiles dépend de la source d'eau. Par conséquent, le taux de formation spécifiques des THM varie assez fort pour les échantillons d'eau étudiés.

### III.3.4. Conclusion

Dans cette partie la relation entre la consommation de chlore et de la formation des THM à partir des fractions hydrophobes et transphiliques a été étudiée. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suites :

- Le modèle étudié, reliant la consommation de chlore à la cinétique de la formation des THM, a donné des résultats satisfaisants avec une bonne linéarité. Le modèle Peut être utilisé pour prévoir les concentrations des THM à des différents temps.
- En comparant les deux sources étudiées, il apparaît que le barrage de Ain Dalia a une cinétique et un potentiel de formation de THM plus élevé que ceux du barrage de Ain Zeda.

Cette différence peut être attribuée à la composition complexe de substances humiques qui change d'une source à une autre.

- La fixation de la dose initiale permet de comparer entre les différents résultats, cette normalisation de la dose initiale de chlore est une condition nécessaire, du fait qu'elle peut être un facteur limitant de la formation des THM. Les concentrations initiales sont fixées de telle sorte que le chlore résiduel doit être identique pour les différents échantillons.

-La majorité des recherches ont été réalisées avec des composés modèles, par conséquent il est difficile de prévoir le taux de concentration des eaux réelles. En outre, l'étude de la chloration des fractions isolées de substance humique présente plusieurs avantages : dans le cas de la chloration directe de l'eau brute, la cinétique de la consommation de chlore et de la formation de THM peut être attribuée aux composés organiques ou inorganiques comme  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  et d'autres polluants organiques.

### III.4. Traitement de la matière organique par le procédé classique

Dans cette partie, nous cherchons les conditions optimales qui améliorent le rendement d'élimination de la MOD. Il est connu que le procédé conventionnel de traitement, en Algérie, est utilisé exclusivement pour le traitement de clarification (élimination des MES et les colloïdes). L'optimisation du procédé conventionnel demeure insuffisante, puis qu'une partie non négligeable de la MOD résiste à ce mode traitement. Par conséquent un affinage de traitement par le charbon actif est plus que nécessaire au traitement des eaux potables.

Dans cette partie, deux barrage ont été étudiés (barrage de Koudiet Lamdaouar et barrage de Ain Dalia).

#### III.4.1. Traitement de la matière organique par le procédé conventionnel

##### III.4.1.1 Détermination de la dose optimale du coagulant pour traitement des matières en suspension

Dans cette partie nous cherchons les conditions optimales de traitement de clarification, qui sont généralement, pratiqué dans la station de traitement.

Pour cela, nous avons étudié l'influence de la concentration du coagulant à travers une série de doses de sel d'aluminium, et une série de doses d'adjuvant de floculation.

Les doses des réactifs, de traitement et les résultats du jar-test, sont résumées dans le tableau 11 :

N° béchers		0	1	2	3	4	5	6
sel d'aluminium en mg/L		0	10	15	20	25	30	40
polyélectrolyte en mg/L		0	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.03
Turbidité final	<b>K Lamdaouar</b>	5.5	1.42	0.74	0.51	0.59	0.78	1.08
(NTU)	<b>Ain Dalia</b>	4.3	2.1	1.20	0.82	0.45	0.51	0.66
Absorbance	<b>K Lamdaouar</b>	0.040	0.036	0.034	0.033	0.031	0.030	0.029
UV <sup>254</sup> nm	<b>Ain Dalia</b>	0.061	0.058	0.056	0.054	0.052	0.047	0.047

Tableau 11. Analyse de la Turbidité et de la MOD après coagulation-floculation à des différentes doses du coagulant.

L'efficacité du traitement a été suivie par la mesure de la turbidité finale et l'aspect des floccs formés, après trois étapes de traitement (coagulation, floculation et décantation).

D'après la figure 22 la dose optimale en réactifs de traitement est : 20 mg/L en sel de sulfate et 0.02 mg/L en adjuvant de floculation pour le barrage de Koudiet Lamdaouar et respectivement 25 mg/L et 0.025 mg/L pour le barrage de Ain Dalia.

Les floes formés pour les doses optimales en réactifs de traitement sont volumineux et consistants. La turbidité finale, dans ces conditions, est de 0.51 et 0.45 NTU respectivement des barrages de Koudiet Lamdaouar et Ain Dalia.

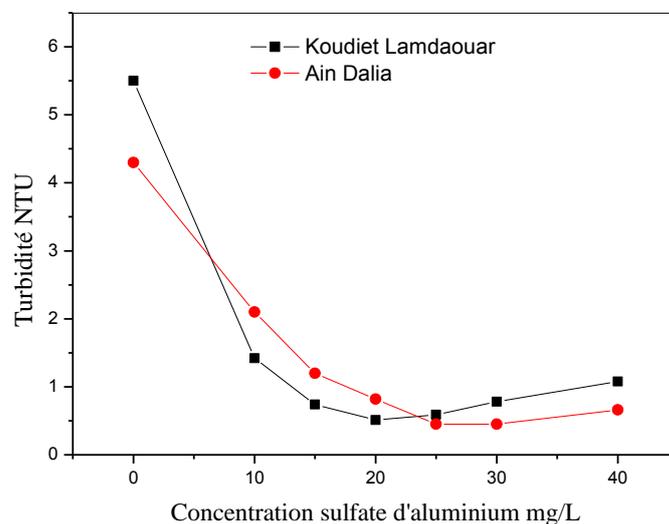


Figure 22. Variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant.

On parallèle nous avons suivi la variation de l'élimination de la matière organique par la mesure de l'UV<sup>254</sup>. Les résultats sont illustrés dans la figure 23 :

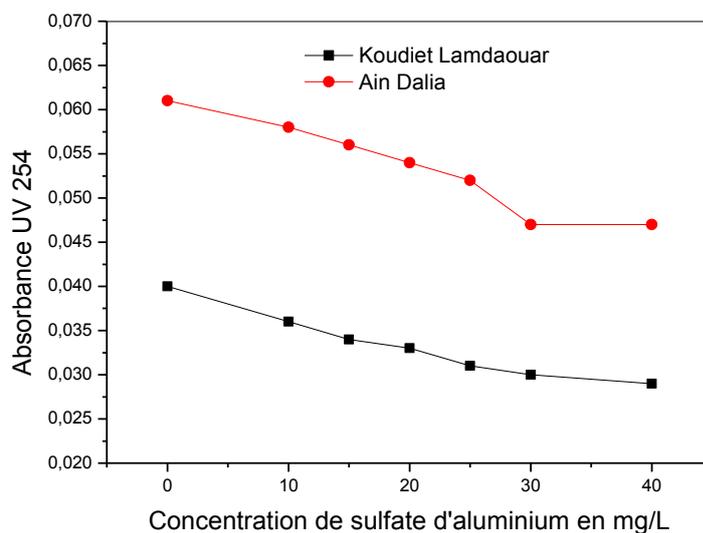


Figure 23. Variation de l'absorbance UV254 en fonction de la concentration du coagulant

Le taux d'élimination de la matière organique :  $\rho = \frac{uv_i - uv_f}{uv_i} .100$  où  $UV_i$ ,  $UV_f$  sont respectivement la mesure de l'UV initial et final à 254nm.

Nous constatons que le taux d'élimination de la matière organique dissoute est proportionnel à la dose du coagulant. Ce résultat est attendu, puisque l'augmentation de la dose du coagulant induira une diminution du pH. Ce dernier à un effet favorable sur l'élimination de la MOD à des pH acides (Labanowski 2004 <sup>15</sup>)

Le taux d'élimination de la MOD pour les doses optimales de coagulation floculation est de l'ordre de 17.5% et 14.75 respectivement des barrages de Koudiet Lamdaouar et Ain Dalia. L'augmentation de la dose du coagulant à favoriser davantage l'élimination de la matière organique dissoute pour atteindre 27.5% et 22.95% respectivement des barrages de Koudiet Lamdaouar et Ain Dalia à une dose de 40 mg/L de sel de sulfate d'aluminium (figure 24).

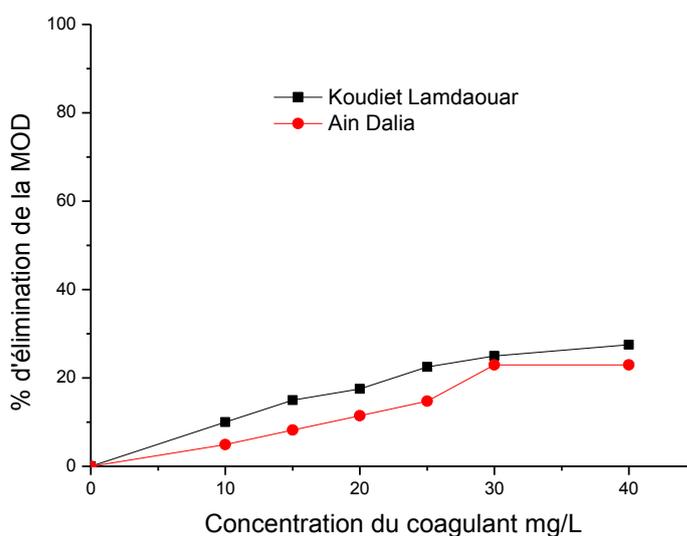


Figure 24. Taux d'élimination de la MOD ( $UV^{254}$  nm) en fonction de la concentration du coagulant.

#### III.4.1.2. Evaluation de l'élimination sélective des différentes fractions

Pour connaître les fractions les mieux éliminées, on procèdera au fractionnement de la MOD sur deux résines macroporeuses XAD-7HP et XAD-4 qui donnent respectivement les fractions hydrophobe (HPO) et transphilique (TRS), la fraction non retenue sur aucune des deux résine est la fraction hydrophile (HPI).

Les fractions		HPO	TRS	HPI
<b>Koudiet Lamdaouar</b>	Répartition de l'eau brute %	57,5	22,5	20
	Répartition après traitement %	49	16.0	17.5
	Taux d'élimination %	9.5	5.5	2.5
<b>Ain Dalia</b>	Répartition de l'eau brute %	42,8	19.6	37.6
	Répartition après traitement %	36.1	14.3	34.6
	Taux d'élimination %	6.7	5.2	3.0

Tableau 12. Répartitions des différentes fractions de l'eau brute et traitée obtenues par élution sur résines XAD-7 et XAD-4.

### Le taux d'élimination de la MOD après traitement de coagulation floculation :

La comparaison avec les différentes fractions de l'eau brute nous permet de déduire la distribution de l'abattement des différentes fractions comme illustré dans la figure 25 :

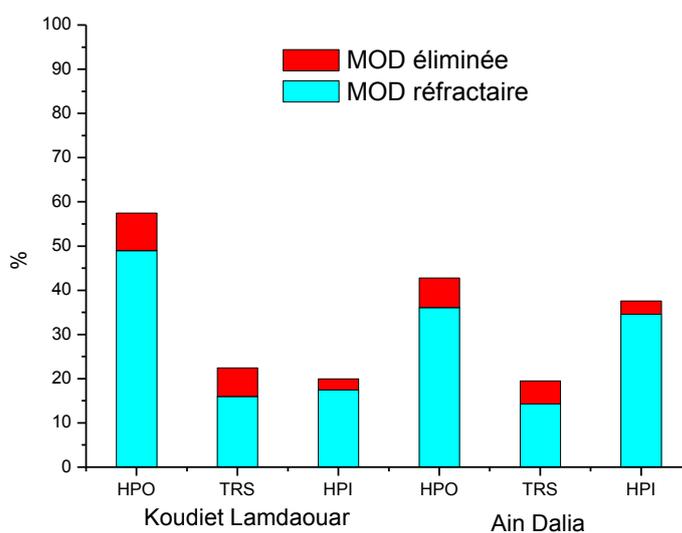


Figure 25. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes fractions

### III.4.2. Détermination des conditions optimales d'élimination de la MOD par coagulation floculation

Dans cette partie nous cherchons des conditions différentes à celles utilisées dans le traitement habituel de coagulation et floculation. Nous étudierons deux paramètres importants : l'effet de la dose du coagulant et l'effet du pH.

#### III.4.2.1 Effet de la dose du coagulant

Pour étudier l'effet de la dose du coagulant, nous avons fait varier la dose du coagulant de 10 à 70 mg/L en concentration de sels de sulfate d'aluminium. Ensuite nous avons évalué l'abattement de matière organique dissoute par mesure l'UV<sup>254</sup>. Les essais ont été réalisés dans un pilote de Jar-Test.

Les doses des réactifs et Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 13 :

N° béchers		0	1	2	3	4	5	6	7
sel d'aluminium en mg/L		0	10	20	30	40	50	60	70
polyélectrolyte en mg/L		0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05
<b>Koudiet L</b>	Taux d'élimination	0	15	17.5	22.5	27.5	32.5	32.5	32.5
<b>Ain Dalia</b>	de la MOD %	0	8.47	15.25	22.03	30.51	35.59	33.90	35.59

Tableau 13. Détermination de la dose optimale du coagulant pour l'élimination de la MOD.

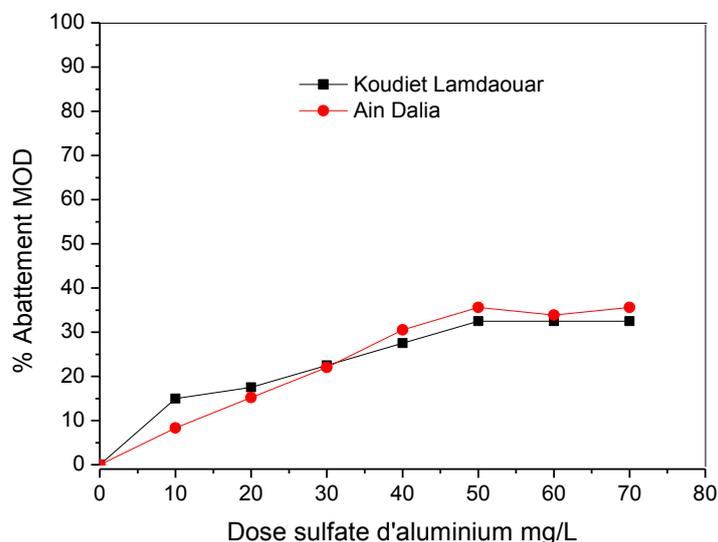


Figure 26. Taux d'élimination de la MOD en fonction des doses du coagulant.

D'après la figure 26 la dose optimale du coagulant pour l'élimination maximale de la MOD est 50 mg/L pour les deux barrages.

### III.4.2.2. Effet du pH

Dans cette partie nous fixons la concentration optimale du coagulant trouvée dans la partie précédente, et on fait varier le pH dans une plage qui s'étend entre 6 et 8. Et avec les mêmes démarches on suit l'efficacité du traitement par la mesure de l'UV<sup>254</sup> et COD. Les ajustements du pH ont été assurés par des solutions de HCl et NaOH.

Les conditions opératoires de traitement et les résultats sont regroupés dans le tableau 14

N° béchers		1	2	3	4	5	6	7
pH		6	6.3	6.5	6.8	7	7.4	8
Concentration du sel d'aluminium en mg/L		50	50	50	50	50	50	50
Concentration du polyélectrolyte en mg/L		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Taux d'élimination de la MOD %	Koudiet	52.5	45	42.5	37.5	35	27.5	27.5
	Lamdaouar							
	Ain Dalia	46.2	43.9	40.1	35.6	32.8	24.2	22.7

Tableau 14. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes valeurs du pH.

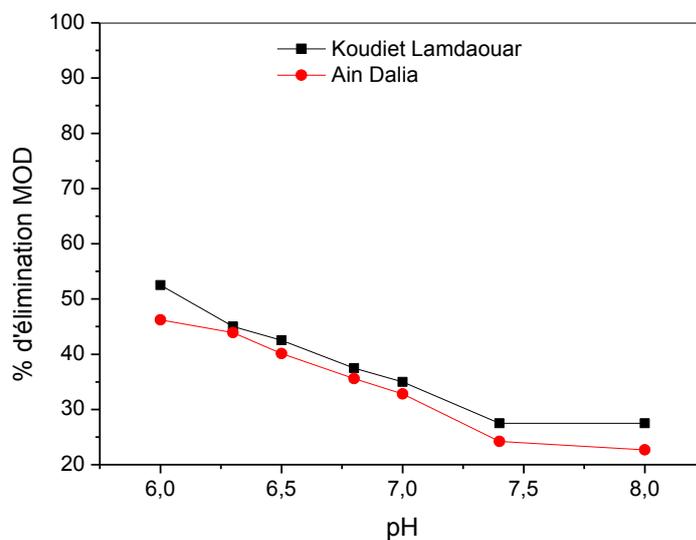


Figure 27. Taux d'élimination de la MOD dans les différentes valeurs du pH.

Dans la gamme du pH étudiée, on constate qu'avec un pH de 6, l'élimination de la MOD a été opérée plus efficacement, étant donné que de moins bons abattements sont observés à pH basique (pH = 8).

Nous déduisons donc que l'influence très prononcée du pH sur le taux d'élimination de la matière organique dissoute est à l'origine des mécanismes de coagulation de l'aluminium. En

effet, Selon la Figure 10 les espèces de l'aluminium varient en fonction du pH, mais aussi en fonction de la concentration.

Nous distinguons trois gammes de pH :

- Entre 3,5 et 4,5 : nous observons la présence simultanée des espèces chargées positifs  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et le précipité d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s) qui favorisent les deux mécanismes la neutralisation des charges et l'adsorption.
- Entre 5 et 7.2 : les mécanismes d'adsorption sont favorisés par la prédominance de  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ .
- à partir du pH = 8, nous constatons l'apparition de l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$  ce qui limite, probablement, les mécanismes d'adsorption et la neutralisation des charges.

Le pH optimal de la coagulation de sel de sulfate d'aluminium a été observé dans la plage de 5.0 – 6,5 (Yu et al. 2007<sup>131</sup>, Qin et al. 2006<sup>132</sup>).

Dans ce travail, nous avons choisi le pH optimal à 6.5 pour diverses raisons : solubilité presque minimale de l'aluminium, évité l'élimination des bicarbonates à pH très acide, protection des installations de traitement contre la corrosion, en même temps cette valeur du pH est très proche au pH optimal d'élimination de la MOD.

La nature et la composition de la MOD joue un rôle important dans le taux d'élimination global. Les mécanismes possibles de l'élimination de la MOD par coagulation (Edzwald 1993<sup>133</sup>) sont :

- Complexation : par réaction du coagulant (cations métalliques) avec la MOD.
- L'Adsorption des espèces de la MOD et/ou complexes solubles métal-ion – NOM sur le précipité d'hydroxyde d'aluminium (amorphe).
- Précipitation : Formation de colloïdal métal ion-NOM molécule précipitée.

### **III.4.3. Combinaison du traitement conventionnel avec le charbon actif poudre CAP**

Nous avons vu que la fraction hydrophile de la NOM a été très difficile à enlever même avec une concentration élevée de coagulant.

Le charbon actif est employé couramment pour l'élimination de la MON dans l'eau potable (Pelekani and Snoeyink 1999<sup>134</sup>, Dastgheib et al. 2004<sup>135</sup>).

Dans cette partie, nous combinons les conditions optimales que nous avons déterminé précédemment, avec différentes doses de CAP. Les essais ont été réalisés en batch, avec un temps de contact de 30 minutes similaire au temps de séjour dans la station de traitement.

Le charbon actif que nous avons essayé est celui utilisé par l'Algérienne des eaux dans le traitement d'affinage.

Le tableau 15 regroupe toutes les doses fixées et les résultats d'élimination de la MOD.

N° béchers	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PH	7.6	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
Concentration du sel d'aluminium en mg/L	0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentration du polyélectrolyte en mg/L	0	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[CAP] mg/L	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Taux d'élimination de la MOD % en UV254	0	60,5	68	73	80,5	83	85,5	88	90,5	93	98
Taux d'élimination en COD %	0	45,8	56,2	61,5	68,1	71,8	76	79,1	81,7	83	88.2

Tableau 15. Effet de la combinaison des conditions optimales avec le CAP sur l'abattement de la MOD. Barrage Koudiet Lamdaouar.

Les résultats d'abattement de la matière organique sont représentés dans la figure 28 :

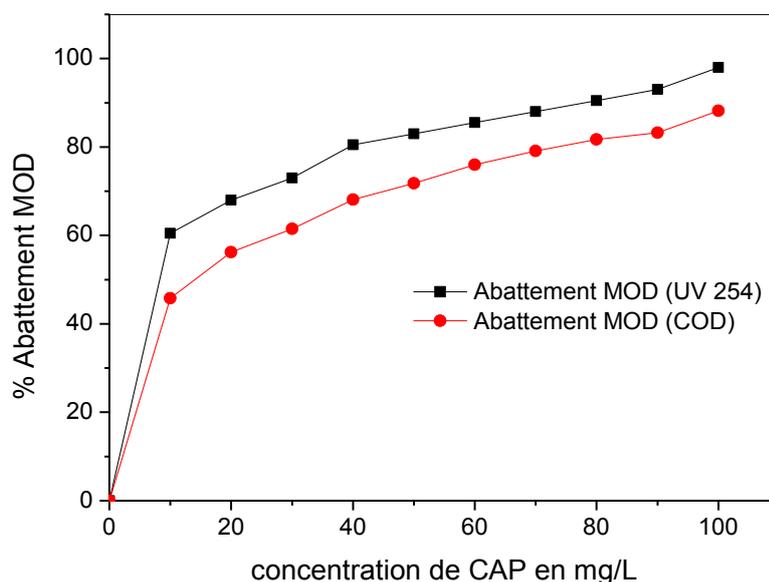


Figure 28. Taux d'élimination de la MOD en fonction de la concentration du CAP.

L'exception dans ce travail est que le charbon actif poudre a été ajouté après les étapes : coagulation, floculation, sédimentation et filtration. Cette technique permet de réduire la compétition d'adsorption des substances humiques qui ont une grande affinité pour le CAP.

Le CAP utilisé est celui employé par la société de traitement de l'eau potable (Algérienne Des Eaux : ADE).

D'après la Figure 28, les rendements d'élimination de la matière organique obtenus avec cette combinaison sont : 98%. (UV254) et 88,2 % pour carbone organique dissout (COD).

## **Conclusion générale**

Dans cette recherche nous avons étudié la matière organique naturelle d'origine allochtone (substance humique), dans trois différents barrages de l'est Algérien (barrage de Ain Dalia à Souk Ahras, Barrage de Ain Zeda à Sétif et Barrage de Koudiet Lamdaouar à Batna).

Les substances humiques sont une fraction de la matière organique dissoute et représentent à elles seule plus de 70% de charge organique du barrage de Koudiet Lamdaouar et pas moins de 50% pour les deux autres barrages. Le suivi de la pollution organique durant cinq années montre clairement que le barrage de Ain Zeda est très pollué et la moyenne enregistrée durant cette période dépasse de loin les limites d'une eau de surface naturelle. Cette pollution organique a eu pour conséquence une activité algale importante notamment durant les périodes de chaleurs. Cette pollution a engendré une dégradation importante de la qualité de l'eau d'une part et a induit une surconsommation des produits de traitement, notamment le chlore, d'autre part. Pour les deux autres barrages, les niveaux de la pollution organique n'a jamais dépassé les limites d'une eau brute naturelle.

Ce constat concernant la pollution organique globale est insuffisant pour évaluer les risques potentiels sur la santé des consommateurs. Pour cela nous avons procédé à l'isolation des substances humiques pour pouvoir caractériser la composition et étudier la cinétique de formation des sous-produits chlorés (trihalométhanes : THM) à partir des fractions obtenues.

Dans la première partie de cette thèse les substances humiques ont été isolées sur un pilote installé au laboratoire pour nous permettre de travailler avec des quantités importantes (50 litres à chaque prélèvement). Les résultats de l'isolation attestent que le rendement de récupération de la MOD avoisine des taux importants estimé à 87% pour Ain Zeda, 97% pour Koudiat-Lamedaouar et 93% pour Ain Dalia. L'identification des fractions obtenues par FTIR illustre la présence des principales fonctions organiques caractérisant les substances humiques à savoir, les fonctions carbonyles, carboxyliques, alcools, aromatiques...

En outre, les spectres FTIR des substances humiques obtenus confirment la pureté des fractions séparées, du fait que les spectres en question sont comparables avec ceux de la littérature.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de la relation entre la consommation de chlore et la formation des THM à partir des fractions hydrophobes et transphiliques. Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

-Le modèle étudié, reliant la consommation de chlore à la cinétique de la formation des THM, a donné des résultats satisfaisants avec une bonne linéarité. Le modèle peut être utilisé pour prévoir la concentration des THM en temps voulu.

-En comparant les deux sources étudiées, il apparaît que le barrage de Ain Dalia a une cinétique et un potentiel de formation de THM plus élevé que ceux du barrage de Ain Zeda. Cette différence peut être attribuée à la composition complexe de substances humiques qui change d'une source à l'autre.

- La fixation de la dose initiale permet de comparer entre les différents résultats, cette normalisation de la dose initiale de chlore est une condition nécessaire, du fait qu'elle peut être un facteur limitant de la formation des THM. Les concentrations initiales sont fixées de telle sorte que le chlore résiduel doit être identique pour les différents échantillons.

La dernière partie a été consacrée à l'optimisation du procédé conventionnel de traitement pour une meilleure élimination de la MOD. En plus de l'élimination des MES, des colloïdes, bactéries le procédé conventionnel peut être utilisé pour l'élimination de la MOD. L'élimination peut s'effectuer par plusieurs mécanismes (adsorption, neutralisation des charges, précipitation, complexation...). Nous avons constaté que la dose du coagulant et le pH jouent un rôle déterminant dans l'amélioration de l'élimination de la MOD. Les conditions de traitement dans l'usine de production d'eau potable ont une importance capitale pour assurer la qualité de l'eau potable acceptable, par exemple, le pH doit être fixé pour assurer un compromis entre les différents objectifs : élimination maximale de turbidité, matières organiques colloïdales et dissoutes, protection des installations de traitement et empêcher le passage de l'aluminium dans l'eau traitée, la concentration élevée peut causer des risques éventuels pour la santé.

Malgré cette optimisation nous avons vu qu'une fraction importante estimée à 50% persiste.

Pour améliorer le traitement nous avons combiné le processus conventionnel avec le charbon actif poudre. Les résultats obtenus sont très satisfaisants avec un taux d'élimination de 98 %.

La combinaison des systèmes de traitement conventionnel de l'eau avec le CAP a considérablement réduit la formation du taux de THM et les précurseurs de la SPC.

En outre, l'injection CAP après les différentes étapes du traitement (coagulation, floculation, sédimentation et filtration) offre plusieurs avantages :

- Élimination plus efficace par l'adsorption de la fraction organique réfractaire (fraction hydrophile).
- Réduction de la consommation de charbon actif en poudre.

## Références bibliographiques

1. Thurman, Earl Michael, ed. Organic geochemistry of natural waters. Vol. 2. Springer Science & Business Media, 1985.
2. Thurman, E.M. ed. Organic geochemistry of natural waters, Springer, (2013) [S.1.].
3. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A. and Thurman, E.M. (1992) Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry* 18(4), 567-573.
4. Rook, J.J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examination* 23(2), 234-243
5. Rook, J.J. (1975) Formation and occurrence of haloform in drinking water, pp. 32-34
6. ATDS (1997) U.S. Department of Health and Human Services, pp. 5-6, Clifton Road NE, E-29 Atlanta, Georgia 30333.
7. Malcolm, R.L. and MacCarthy, P. (1992) Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International* 18(6), 597-607.
8. APHA (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, DC.
9. Da Cunha, L.C. (2011) La matière organique particulaire et dissoute fluviale: Une étude dans un fleuve méditerranéen, le Tech (Pyrénées Orientales, France), Editions universitaires européennes EUE.
10. Edzwald, J. (2010) Water Quality & Treatment, McGraw-Hill Professional, American Water Works Association 6666 W. Quincy Ave. Denver, Colorado 80235.
11. Naiman, R.J., Melillo, J.M., Lock, M.A., Ford, T.E. and Reice, S.R. (1987) Longitudinal Patterns of Ecosystem Processes and Community Structure in a Subarctic River Continuum. *Ecology* 68(5), 1139-1156.
12. Spitzzy, A. and Leenheer, J. (1991) Dissolved organic carbon in rivers, in Degens, Wiley, E.T., Kempe, Stephan, and Richey, J.E., New York.
13. Thurman, M. (1985) Organic Geochemistry of Natural Waters, M. Nijhoff.
14. Aiken, G.R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. & MacCarthy, . (Aiken, and G.R., M., D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.). John Wiley and Sons, (1985) An introduction to humic substances in Soil, Sediment, and Water. Dans : Humic substances in soil, sediment, and water : geochemistry, isolation and characterization. Editeurs.
15. Labanowski, J. (2004 ) Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation, university of poitiers.
16. Loon, V. (2005) chapitre 12, Organique matter in water, .

17. Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. and Brunet, R. (2009) *L'analyse de l'eau - 9ème édition - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, Dunod.
18. Erger, C. and Schmidt, T.C. (2014) Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water, In Press, Accepted Manuscript. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (0).
19. Amini, N., Shariatgorji, M., Crescenzi, C. and Thorsén, G. (2009) Screening and Quantification of Pesticides in Water Using a Dual-Function Graphitized Carbon Black Disk. *Analytical Chemistry* 82(1), 290-296.
20. Thurman, E.M. and Malcolm, R.L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* 15(4), 463-466.
21. Martin-Mousset, B., Croue, J.P., Lefebvre, E. and Legube, B. (1997) Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. *Water Research* 31(3), 541-553.
22. Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H. and Choi, K. (2002) Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research* 36(4), 859-870.
23. Kang, K.-H., Shin, H.S. and Park, H. (2002) Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research* 36(16), 4023-4032.
24. Leenheer, J.A., Hsu, J. and Barber, L.B. (2001) Transport and fate of organic wastes in groundwater at the Stringfellow hazardous waste disposal site, southern California. *Journal of Contaminant Hydrology* 51(3-4), 163-178.
25. Leenheer, J.A. (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Science & Technology* 15(5), 578-587.
26. Mejbri, R., Matejka, G., Lafrance, P. and Mazet, M. (1995) Fractionation and Characterization of the Organic Matter in Sanitary Landfill Leachate. *Rev. Sci. Eau* 8(2), 217-236.
27. Weis, M., Abbt-Braun, G. and Frimmel, F.H. (1989) Humic-like substances from landfill leachates — Characterization and comparison with terrestrial and aquatic humic substances. *Science of The Total Environment* 81-82(0), 343-352.
28. Perdue, E.M. (2009) *Encyclopedia of Inland Waters*. Likens, G.E. (ed), pp. 806-819, Academic Press, Oxford.
29. Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J.E. (2002) Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research* 36(15), 3834-3848.
30. Perdue, E.M. and Ritchie, J.D. (2003) *Treatise on Geochemistry*. Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds), pp. 273-318, Pergamon, Oxford.

- 31.** Jarusutthirak, C., Mattaraj, S. and Jiratananon, R. (2007) Factors affecting nanofiltration performances in natural organic matter rejection and flux decline. *Separation and Purification Technology* 58(1), 68-75.
- 32.** Hong, S. and Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 132(2), 159-181.
- 33.** Kilduff, J.E., Mattaraj, S. and Belfort, G. (2004) Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science* 239(1), 39-53.
- 34.** Kitis, M., Kilduff, J.E. and Karanfil, T. (2001) Isolation of dissolved organic matter (dom) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of dom to formation and speciation of disinfection by-products. *Water Research* 35(9), 2225-2234.
- 35.** Drever, J.I. (2005) *Surface and ground water, weathering, and soils* / edited by J.I. Drever ; executive editors, H.D. Holland and K.K. Turekian. , Elsevier Science, Amsterdam ; Sydney : Elsevier, c2005.
- 36.** Filella, M. (2014) Understanding what we are measuring: Standards and quantification of natural organic matter. *Water Research* 50(0), 287-293.
- 37.** Derenne, S. and Nguyen Tu, T.T. (2014) Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *Comptes Rendus Geoscience* 346(3-4), 53-63.
- 38.** Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A. and Sillanpää, M. (2011) An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83(11), 1431-1442.
- 39.** Aiken, G., Kaplan, L.A. and Weishaar, J. (2002) Assessment of relative accuracy in the determination of organic matter concentrations in aquatic systems. *Journal of Environmental Monitoring* 4(1), 70-74.
- 40.** APHA., A.P.H., Association., A.W.W. and Federation., W.E. (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA-AWWA-WEF, Washington, D.C.
- 41.** Ma, D., Peng, B., Zhang, Y., Gao, B., Wang, Y., Yue, Q. and Li, Q. (2014) Influences of dissolved organic matter characteristics on trihalomethanes formation during chlorine disinfection of membrane bioreactor effluents. *Bioresource Technology* 165(0), 81-87.
- 42.** Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R. and Mopper, K. (2003) Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology* 37(20), 4702-4708.
- 43.** Lehmann, J. and Solomon, D. (2010) *Developments in Soil Science*. Balwant, S. and Markus, G. (eds), pp. 289-312, Elsevier.
- 44.** Leenheer, J.A. (2009) *Systematic Approaches to Comprehensive Analyses of Natural Organic Matter*. *Annals of Environmental Science* 9.

- 45.** Platikanov, S., Tauler, R., Rodrigues, P.S.M., Antunes, M., Pereira, D. and Esteves da Silva, J.G. (2010) Factorial analysis of the trihalomethane formation in the reaction of colloidal, hydrophobic, and transphilic fractions of DOM with free chlorine. *Environmental Science and Pollution Research* 17(8), 1389-1400.
- 46.** Templier, J., Derenne, S., Croué, J.-P. and Largeau, C. (2005) Comparative study of two fractions of riverine dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods and a <sup>13</sup>C CP/MAS NMR approach. *Organic Geochemistry* 36(10), 1418-1442.
- 47.** Chow, C.W.K., van Leeuwen, J.A., Fabris, R. and Drikas, M. (2009) Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination* 245(1-3), 120-134.
- 48.** Schulten, H.R. (1996) Three-dimensional, Molecular Structures of Humic Acids and Their Interactions with Water and Dissolved Contaminants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 64(2), 147-162.
- 49.** Schulten, H.-R. and Leinweber, P. (1996) Characterization of humic and soil particles by analytical pyrolysis and computer modeling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 38(1-2), 1-53.
- 50.** Parsi, Z., Hartog, N., Górecki, T. and Poerschmann, J. (2007) Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter—A comparison of different approaches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79(1-2), 9-15.
- 51.** Berwick, L.J., Greenwood, P.F., Meredith, W., Snape, C.E. and Talbot, H.M. (2010) Comparison of microscale sealed vessel pyrolysis (MSSVpy) and hydrolysis (Hypy) for the characterisation of extant and sedimentary organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87(1), 108-116.
- 52.** Ladjavardi, M., Berwick, L.J., Grice, K., Boreham, C.J. and Horsfield, B. (2013) Rapid offline isotopic characterisation of hydrocarbon gases generated by micro-scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry* 58(0), 121-124.
- 53.** Greenwood, P.F., Leenheer, J.A., McIntyre, C., Berwick, L. and Franzmann, P.D. (2006) Bacterial biomarkers thermally released from dissolved organic matter. *Organic Geochemistry* 37(5), 597-609.
- 54.** Berwick, L., Greenwood, P.F. and Smernik, R.J. (2010) The use of MSSV pyrolysis to assist the molecular characterisation of aquatic natural organic matter. *Water Research* 44(10), 3039-3054.
- 55.** Sorlini, S. and Collivignarelli, C. (2005) Trihalomethane formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters. *Desalination* 176(1-3), 103-111.
- 56.** Rook, J.J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters *Water Treatment Examination chlorination of natural waters* 23(4), 234-243
- 57.** Deborde, M. and von Gunten, U. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* 42(1-2), 13-51.

- 58.** Hua, G. and Reckhow, D.A. (2012) Evaluation of bromine substitution factors of DBPs during chlorination and chloramination. *Water Research* 46(13), 4208-4216.
- 59.** Roccaro, P., Korshin, G.V., Cook, D., Chow, C.W.K. and Drikas, M. (2014) Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids. *Water Research* 62(0), 117-126.
- 60.** USEPA (1998) National Primary Drinking Water Regulations, U.S. Environmental Protection Agency, United States.
- 61.** Pérez, P., José, L., Herrero Martín, S., García Pinto, C. and Moreno Cordero, B. (2008) Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 629(1-2), 6-23.
- 62.** Marhaba, T.F. and Van, D. (2000) The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* 74(3), 133-147.
- 63.** Chang, E.E., Chiang, P.-C., Ko, Y.-W. and Lan, W.-H. (2001) Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere* 44(5), 1231-1236.
- 64.** Gang, D., Clevenger, T.E. and Banerji, S.K. (2003) Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size. *Journal of Hazardous Materials* 96(1), 1-12.
- 65.** Korshin, G.V., Benjamin, M.M. and Sletten, R.S. (1997) Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination. *Water Research* 31(7), 1643-1650.
- 66.** Liang, L. and Singer, P.C. (2003) Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 37(13), 2920-2928.
- 67.** Gallard, H. and von Gunten, U. (2002) Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Research* 36(1), 65-74.
- 68.** Legube, B., Xiong, F., Croue, J.P. and Dor, M. (1990) Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises - Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Journal of Water Science* 3(4), 399-424.
- 69.** Damien, M., Eric, J., Christophe, R., Pascal, B., Abdelkrim, Z. and Agnès, O.-O.J.-F.M. (2009) Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France., Institut de veille sanitaire France.
- 70.** Gang, D.D., Clevenger, T.E. and Banerji, S.K. (2003) Modeling Chlorine Decay in Surface Water. *Journal of Environmental Informatics* 1(1), 21-27.
- 71.** Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Goufopoulos, S.K. and Kostopoulou, M.N. (2002) Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. *Talanta* 56(4), 717-726.

- 72.** Gwenola, B. and Burgot, J.-L. (2011) *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications*, Lavoisier.
- 73.** Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B. and Van Langenhove, H. (2007) Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A* 1153(1–2), 130-144.
- 74.** Lara-Gonzalo, A., Sánchez-Uría, J.E., Segovia-García, E. and Sanz-Medel, A. (2008) Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC–MS. *Talanta* 74(5), 1455-1462.
- 75.** Biziuk, M., Namieśnik, J., Czerwiński, J., Gorlo, D., Makuch, B., Janicki, W., Polkowska, Ż. and Wolska, L. (1996) Occurrence and determination of organic pollutants in tap and surface waters of the Gdańsk district. *Journal of Chromatography A* 733(1–2), 171-183.
- 76.** USEPA (1995) J.W. Hodgeson, A.L. Cohen - Method 551.1, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, US.
- 77.** Janusz, P. (1997) *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*.
- 78.** Yu, B., Song, Y., Han, L., Yu, H., Liu, Y. and Liu, H. (2014) Optimizations of packed sorbent and inlet temperature for large volume-direct aqueous injection-gas chromatography to determine high boiling volatile organic compounds in water. *Journal of Chromatography A* 1356(0), 221-229.
- 79.** Aeppli, C., Berg, M., Hofstetter, T.B., Kipfer, R. and Schwarzenbach, R.P. (2008) Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1181(1–2), 116-124.
- 80.** EPA (1996) *Aromatic and Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and/or Electrolytic Conductivity Detectors (Method 8021B)*, Revision 2. USEPA.
- 81.** Matilainen, A., Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 159(2), 189-197.
- 82.** Sharp, E.L., Parsons, S.A. and Jefferson, B. (2006) Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Science of The Total Environment* 363(1–3), 183-194.
- 83.** Edzwald, J.K. and Tobiason, J.E. (1999) Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science and Technology* 40(9), 63-70.
- 84.** Tang, R., Clark, J.M., Bond, T., Graham, N., Hughes, D. and Freeman, C. (2013) Assessment of potential climate change impacts on peatland dissolved organic carbon release and drinking water treatment from laboratory experiments. *Environmental Pollution* 173(0), 270-277.

- 85.** Gough, R., Holliman, P.J., Willis, N. and Freeman, C. (2014) Dissolved organic carbon and trihalomethane precursor removal at a UK upland water treatment works. *Science of The Total Environment* 468–469(0), 228-239.
- 86.** Raymond, D. (1997) *Le traitement des eaux*, Presses Internationales Polytechnique Canada.
- 87.** Yan, M., Wang, D., Ni, J., Qu, J., Chow, C.W.K. and Liu, H. (2008) Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research* 42(13), 3361-3370.
- 88.** Stephen J, R. (1988) Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations. *American Water Works Association* 80(5), 40-56.
- 89.** Duan, J. and Gregory, J. (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102(0), 475-502.
- 90.** Pham, A.N., Rose, A.L., Feitz, A.J. and Waite, T.D. (2006) Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0–9.5 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(3), 640-650.
- 91.** Uyguner, C.S., Bekbolet, M. and Selcuk, H. (2007) A Comparative Approach to the Application of a Physico-Chemical and Advanced Oxidation Combined System to Natural Water Samples. *Separation Science and Technology* 42(7), 1405-1419.
- 92.** Jarvis, P., Jefferson, B. and Parsons, S. (2004) The duplicity of floc strength. *Water Science & Technology* IWA Publishing 50(12), 63–70.
- 93.** Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A. and Jefferson, B. (2006) Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 286(1–3), 104-111.
- 94.** Lefebvre, E. and Legube, B. (1993) Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phenols en solution aqueuse. *Water Research* 27(3), 433-447.
- 95.** Gregor, J.E., Nokes, C.J. and Fenton, E. (1997) Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research* 31(12), 2949-2958.
- 96.** Mazet, M., Angbo, L. and Serpaud, B. (1990) Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium preformes. *Water Research* 24(12), 1509-1518.
- 97.** Cathalifaud, G., Wais Mossa, M.T. and Mazet, M. (1993) Preformed Ferric Hydroxide Floes as Adsorbents of Humic Substances. *Water Science & Technology* IWA Publishing 27(11), 55-60.
- 98.** Derbyshire, F., Andrews, R., Jacques, D., Jagtoyen, M., Kimber, G. and Rantell, T. (2001) Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors. *Fuel* 80(3), 345-356.
- 99.** AWWA, C.R. (1977) Measurement and control of organic contaminants by utilitie. *AWWA* 69(5), 267-271.

- 100.** AWWA, A.W.W.A. (1986) Utility Operating Data.
- 101.** AWWA (1996) Water Utility Database. CD-ROM. American Water Works Association.
- 102.** USEPA (2002) Community Water System Survey 2000, Washington, DC: USEPA.
- 103.** Szlachta, M. and Adamski, W. (2009) Effects of natural organic matter removal by integrated processes: alum coagulation and PAC-adsorption. *Water Science & Technology—WST IWA Publishing* 59(10), 1951-1957.
- 104.** AWWA (1995) Selected Processes for Removing NOM: An Overview. American Water Works Association (AWWA).
- 105.** Zularisam, A.W., Ismail, A.F. and Salim, R. (2006) Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* 194(1-3), 211-231.
- 106.** Blankert, B., Betlem, B.H.L. and Roffel, B. (2007) Development of a control system for in-line coagulation in an ultrafiltration process. *Journal of Membrane Science* 301(1-2), 39-45.
- 107.** Shorrocks, K. and Drage, B. (2006) A pilot plant evaluation of the Magnetic Ion EXchange® process for the removal of dissolved organic carbon at Draycote water treatment works. *Water and Environment Journal* 20(2), 65-70.
- 108.** Sani, B., Basile, E., Rossi, L. and Lubello, C. (2009) Magnetic ion exchange resin treatment for drinking water production. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 58(1), 41-50.
- 109.** Jarvis, P., Mergen, M., Banks, J., McIntosh, B., Parsons, S.A. and Jefferson, B. (2008) Pilot Scale Comparison of Enhanced Coagulation with Magnetic Resin Plus Coagulation Systems. *Environmental Science & Technology* 42(4), 1276-1282.
- 110.** Mergen, M.R.D., Adams, B.J., Vero, G.M., Price, T.A., Parsons, S.A., Jefferson, B. and Jarvis, P. (2009) Characterisation of natural organic matter (NOM) removed by magnetic ion exchange resin (MIEX® Resin). *Water Science & Technology: Water Supply* 9(2), 199-205.
- 111.** Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P.R. and Barbeau, B. (2012) Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. *Journal of Membrane Science* 411-412(0), 1-12.
- 112.** Nikolaou, A.D., Golfopoulos, S.K., Kostopoulou, M.N. and Lekkas, T.D. (2002) Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification—GC—ECD method. *Water Research* 36(4), 1089-1094.
- 113.** Leivadara, S.V., Nikolaou, A.D. and Lekkas, T.D. (2008) Determination of organic compounds in bottled waters. *Food Chemistry* 108(1), 277-286.
- 114.** Nikolaou, A., Golfopoulos, S., Rizzo, L., Lofrano, G., Lekkas, T. and Belgiorno, V. (2005) Optimization of analytical methods for the determination of DBPs: Application to drinking waters from Greece and Italy. *Desalination* 176(1-3), 25-36.

- 115.** Chang, E.E., Chiang, P.C., Chao, S.H. and Lin, Y.L. (2006) Relationship between chlorine consumption and chlorination by-products formation for model compounds. *Chemosphere* 64(7), 1196-1203.
- 116.** Clair, T.A., Kramer, J.R., Sydor, M. and Eaton, D. (1991) Concentration of aquatic dissolved organic matter by reverse osmosis. *Water Research* 25(9), 1033-1037.
- 117.** Mopper, K., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Bialk, H.M. and Hatcher, P.G. (2007) Advanced Instrumental Approaches for Characterization of Marine Dissolved Organic Matter: Extraction Techniques, Mass Spectrometry, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Chemical Reviews* 107(2), 419-442.
- 118.** Zhang, Y., Huang, W., Ran, Y. and Mao, J. (2014) Compositions and constituents of freshwater dissolved organic matter isolated by reverse osmosis. *Marine Pollution Bulletin* 85(1), 60-66.
- 119.** Świetlik, J., Dąbrowska, A., Raczyk-Stanisławiak, U. and Nawrocki, J. (2004) Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research* 38(3), 547-558.
- 120.** Croue, J.P., Martin-Mousset, B., Lefebvre, E., Déguin, A. and Legube, B. (1997) Impact des traitement de potabilisation sur le CODB et la distribution des substances humiques et non humiques de la matière organique naturelle. *Journal of Water Science* 10(1), 63-81.
- 121.** Rook, J.J. (1976) Haloforms in Drinking Water. *Journal AWWA* 68(3), 168-172.
- 122.** Urano, K., Wada, H. and Takemasa, T. (1983) Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Research* 17(12), 1797-1802.
- 123.** Bond, T., Henriot, O., Goslan, E.H., Parsons, S.A. and Jefferson, B. (2009) Disinfection Byproduct Formation and Fractionation Behavior of Natural Organic Matter Surrogates. *Environmental Science & Technology* 43(15), 5982-5989.
- 124.** Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy, D. and Rav-Acha, C. (1991) Trihalomethane formation in chlorinated drinking water: A kinetic model. *Water Research* 25(7), 797-805.
- 125.** Marhaba, T.F., Mangmeechai, A., Chaiwatpongsakorn, C. and Pavasant, P. (2006) Trihalomethanes formation potential of shrimp farm effluents. *Journal of Hazardous Materials* 136(2), 151-163.
- 126.** Hansen, K.M.S., Willach, S., Antoniou, M.G., Mosbæk, H., Albrechtsen, H.-J. and Andersen, H.R. (2012) Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water – Is less THM better? *Water Research* 46(19), 6399-6409.
- 127.** Peters, C.J., Young, R.J. and Perry, R. (1980) Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. *Environmental Science & Technology* 14(11), 1391-1395.
- 128.** Fooladvand, M., Ramavandi, B., Zandi, K. and Ardestani, M. (2011) Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment* 178(1-4), 63-71.

- 129.** Lu, J., Zhang, T., Ma, J. and Chen, Z. (2009) Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *Journal of Hazardous Materials* 162(1), 140-145.
- 130.** Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A. and Korshin, G.V. (2013) Relationships between trihalomethanes, haloacetic acids, and haloacetonitriles formed by the chlorination of raw, treated, and fractionated surface waters. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* In Press, Uncorrected Proof
- 131.** Yu, J., Wang, D., Yan, M., Ye, C., Yang, M. and Ge, X. (2007) Optimized Coagulation of High Alkalinity, Low Temperature and Particle Water: pH Adjustment and Polyelectrolytes as Coagulant Aids. *Environmental Monitoring and Assessment* 131(1-3), 377-386.
- 132.** Qin, J.-J., Oo, M.H., Kekre, K.A., Knops, F. and Miller, P. (2006) Impact of coagulation pH on enhanced removal of natural organic matter in treatment of reservoir water. *Separation and Purification Technology* 49(3), 295-298.
- 133.** Edzwald, J.K. (1993) Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants. *Water Science & Technology* IWA Publishing 27(11), 21-35.
- 134.** Pelekani, C. and Snoeyink, V.L. (1999) Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research* 33(5), 1209-1219.
- 135.** Dastgheib, S.A., Karanfil, T. and Cheng, W. (2004) Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon* 42(3), 547-557.

## Annexe

### A. Données consommation du chlore

#### 1. pH7

fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
<b>DCO mg-C/L</b>	6,17	3,81	3,05	2,6
<b>Time (hours)</b>	<b>Residual chlorine C(t) mg-Cl<sub>2</sub>/L</b>			
<b>0</b>	5,46	5,46	5,46	5,46
<b>0,5</b>	5,138	5,355	5,132	5,064
<b>1</b>	5,077	5,188	4,873	4,925
<b>2</b>	5,021	4,923	4,651	4,816
<b>4</b>	4,960	4,805	4,540	4,630
<b>8</b>	4,842	4,719	4,410	4,326
<b>24</b>	3,903	4,200	3,483	4,095
<b>72</b>	3,619	3,928	3,144	3,422
<b>120</b>	3,385	3,768	3,088	3,366
<b>168</b>	3,391	3,335	2,853	3,224

#### pH7.73

fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
<b>DCO mg-C/L</b>	6,17	3,81	3,05	2,6
<b>Time (hours)</b>	<b>Residual chlorine C(t) mg-Cl<sub>2</sub>/L</b>			
<b>0</b>	5,46	5,46	5,46	5,46
<b>0,5</b>	5,21	5,225	5,213	5,294
<b>1</b>	5,123	5,201	5,018	5,115
<b>2</b>	5,018	5,012	4,771	4,932
<b>4</b>	4,901	4,891	4,445	4,789
<b>8</b>	4,88	4,8	4,373	4,632
<b>24</b>	3,791	4,511	3,987	3,895
<b>72</b>	3,511	4,01	3,012	3,245
<b>120</b>	3,41	3,632	2,871	2,789
<b>168</b>	3,3	3,209	2,632	2,512

**pH8.20**

<b>fractions</b>	<b>HPO Ain Zeda</b>	<b>TRS Ain Zeda</b>	<b>HPO Ain Dalia</b>	<b>TRS Ain Dalia</b>
<b>DCO mg-C/L</b>	6,17	3,81	3,05	2,6
<b>Time (hours)</b>	<b>Residual chlorine C(t) mg-Cl<sub>2</sub>/L</b>			
<b>0</b>	5,46	5,46	5,46	5,46
<b>0,5</b>	4,94	4,93	4,6	4,97
<b>1</b>	4,78	4,82	4,52	4,62
<b>2</b>	4,66	4,43	4,43	4,35
<b>4</b>	4,22	4,06	4,17	4,18
<b>8</b>	4	3,89	4,07	3,97
<b>24</b>	3,83	3,6	3,62	3,331
<b>72</b>	3,61	3,46	3,26	3,04
<b>120</b>	3,23	2,981	2,47	2,51
<b>168</b>	3,073	2,74	2,44	2,34

## B. Données consommation spécifique du chlore

### 1- pH 7

pH = 7				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	mg-Cl <sub>2</sub> consumed /mg-C			
0	0	0	0	0
0,5	0,05218801	0,02755906	0,10754098	0,15230769
1	0,06207035	0,07132501	0,19239285	0,20564962
2	0,07108056	0,14102899	0,26529961	0,24750208
4	0,08109191	0,17182842	0,30175302	0,31933038
8	0,10011346	0,19452274	0,34428197	0,43629631
24	0,25228593	0,33068866	0,64806016	0,52496223
72	0,29833812	0,40201367	0,75944551	0,78388027
120	0,33638124	0,44416027	0,7776722	0,80525881
168	0,3353801	0,55763187	0,85462934	0,85989288

### 2. pH7.73

pH = 7,73				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	mg-Cl <sub>2</sub> consumed /mg-C			
0	0	0	0	0
0,5	0,04051864	0,06167979	0,08098361	0,06384615
1	0,05461912	0,067979	0,14491803	0,13269231
2	0,07163695	0,1175853	0,22590164	0,20307692
4	0,09059968	0,14934383	0,33278689	0,25807692
8	0,09400324	0,17322835	0,35639344	0,31846154
24	0,27050243	0,24908136	0,48295082	0,60192308
72	0,31588331	0,38057743	0,80262295	0,85192308
120	0,33225284	0,47979003	0,84885246	1,02730769
168	0,35008104	0,59081365	0,92721311	1,13384615

### 3- pH 8.20

<b>pH = 8,20</b>				
<b>Fractions</b>	<b>HPO Ain Zeda</b>	<b>TRS Ain Zeda</b>	<b>HPO Ain Dalia</b>	<b>TRS Ain Dalia</b>
<b>DCO mg-C/L</b>	6,17	3,81	3,05	2,6
<b>Time (hours)</b>	<b>mg-Cl<sub>2</sub> consumed /mg-C</b>			
<b>0</b>	0	0	0	0
<b>0,5</b>	0,08427877	0,13910761	0,28196721	0,18846154
<b>1</b>	0,1102107	0,167979	0,30819672	0,32307692
<b>2</b>	0,12965964	0,27034121	0,33770492	0,42692308
<b>4</b>	0,20097245	0,36745407	0,42295082	0,49230769
<b>8</b>	0,23662885	0,41207349	0,4557377	0,57307692
<b>24</b>	0,26418152	0,48818898	0,60327869	0,81884615
<b>72</b>	0,29983793	0,52493438	0,72131148	0,93076923
<b>120</b>	0,36142626	0,65065617	0,98032787	1,13461538
<b>168</b>	0,38687196	0,71391076	0,99016393	1,2

## C. Données formation des THM

### 1. pH7

pH = 7				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	THM µg /L			
0	0	0	0	0
0,5	14,2	9,84	11	21,6
1	21,56	22,2	26,26	30,4
2	27,64	30,74	36,06	63,7
4	36,8	37,8	44,36	76,14
8	49,4	48,02	40,6	86
24	58,66	56,2	51,22	100,2
72	73,6	72,62	63	106,2
120	76,02	79,26	74,5	116,18
168	81,06	84,7	82,84	129,02

### 2. pH7.73

pH = 7,73				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	THM µg /L			
0	0	0	0	0
0,5	6,4	15,82	15,48	6,36
1	10,26	17,34	20,64	15,7
2	29,94	19,4	29,64	30,84
4	31,7	21,04	33,68	35,94
8	28,56	29,34	55,36	44,7
24	45,28	57,02	87,72	91,72
72	77,14	62,38	84,26	131,76
120	78,92	96,24	99,3	121,96
168	91,64	103	109,1	148,22

### 3. pH 8.20

pH = 8,20				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	THM $\mu\text{g/L}$			
0	0	0	0	0
0,5	11,74	13,66	16,6	24,1
1	20,26	21,06	28,6	37,2
2	28,48	30,94	28,4	49,62
4	41,86	37,38	45,6	62,38
8	54,78	55,64	51,18	84,52
24	76,4	72,32	71,3	117,66
72	91,9	88,82	96,1	135,4
120	101,92	101,7	111,16	150,02
168	106,48	129,16	122,12	176,3

## D. Données formation Spécifique des THM

### 1. pH 7

pH = 7				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	THMS µg /L			
0	0	0	0	0
0,5	2,30145867	2,58267717	3,60655738	8,30769231
1	3,49432739	5,82677165	8,60983607	11,6923077
2	4,47974068	8,06824147	11,8229508	24,5
4	5,9643436	9,92125984	14,5442623	29,2846154
8	8,00648298	12,6036745	13,3114754	33,0769231
24	9,50729335	14,7506562	16,7934426	38,5384615
72	11,9286872	19,0603675	20,6557377	40,8461538
120	12,3209076	20,8031496	24,4262295	44,6846154
168	13,1377634	22,2309711	27,1606557	49,6230769

### 2. pH 7.73

pH = 7,73				
Fractions	HPO Ain Zeda	TRS Ain Zeda	HPO Ain Dalia	TRS Ain Dalia
DCO mg-C/L	6,17	3,81	3,05	2,6
Time (hours)	THMS µg /L			
0	0	0	0	0
0,5	1,03727715	4,15223097	5,07540984	2,44615385
1	1,66288493	4,5511811	6,76721311	6,03846154
2	4,85251216	5,09186352	9,71803279	11,8615385
4	5,13776337	5,52230971	11,042623	13,8230769
8	4,62884927	7,7007874	18,1508197	17,1923077
24	7,33873582	14,9658793	28,7606557	35,2769231
72	12,5024311	16,3727034	27,6262295	50,6769231
120	12,7909238	25,2598425	32,557377	46,9076923
168	14,8525122	27,0341207	35,7704918	57,0076923

### 3. pH 8.20

<b>pH =8,20</b>				
<b>Fractions</b>	<b>HPO Ain Zeda</b>	<b>TRS Ain Zeda</b>	<b>HPO Ain Dalia</b>	<b>TRS Ain Dalia</b>
<b>DCO mg-C/L</b>	6,17	3,81	3,05	2,6
<b>Time (hours)</b>	<b>THMS µg /L</b>			
<b>0</b>	0	0	0	0
<b>0,5</b>	1,90275527	3,58530184	5,44262295	9,26923077
<b>1</b>	3,28363047	5,52755906	9,37704918	14,3076923
<b>2</b>	4,61588331	8,12073491	9,31147541	19,0846154
<b>4</b>	6,78444084	9,81102362	14,9508197	23,9923077
<b>8</b>	8,87844408	14,6036745	16,7803279	32,5076923
<b>24</b>	12,3824959	18,9816273	23,3770492	45,2538462
<b>72</b>	14,8946515	23,312336	31,5081967	52,0769231
<b>120</b>	16,5186386	26,6929134	36,4459016	57,7
<b>168</b>	17,2576985	33,9002625	40,0393443	67,8076923