



INFLUENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA STOECHIMETRIE SULFATE D'ALUMINIUM/ACIDE PYROMELLITIQUE EN EAU DISTILLEE.

BACHA N.^{1,2}, ACHOUR S.²

¹ Direction des services agricoles de Biskra.

²Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS)
Faculté des Sciences et de la Technologie-Université de Biskra-Algérie
BP 145 RP 07000

bachanaima@yahoo.fr , samia.achour@larhyss.net

RESUME

L'objectif de cette étude est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels, sur le dosage stœchiométrique coagulant/matière organique, au cours de l'élimination de cette matière organique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Les essais de Jar-test sont réalisés sur des solutions d'acide pyromellitique dissous dans l'eau distillée.

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé ainsi que le dosage du coagulant dépendent du pH du milieu de dilution et de la concentration initiale du composé organique. Les mécanismes prédominants dans le processus d'élimination de l'acide organique testé seraient des phénomènes de complexation ou d'échanges de ligands avec les espèces aluminiques insolubles ou solubles. La mise en évidence d'une stœchiométrie des réactions a montré que les lois reliant le dosage du coagulant à la concentration initiale de l'acide pyromellitique dépendaient essentiellement du pH en eau distillée.

Mots clés : Acide pyromellitique, Coagulation-floculation, sulfate d'aluminium, pH, stœchiométrie.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the influence of various reaction parameters on the stoichiometric coagulant dosage / organic matter during

coagulation-flocculation with aluminum sulphate. Jar tests were carried out on pyromellitic acid dissolved in distilled water.

The results indicate that the effectiveness of the method and dosage of coagulant depends on the pH of the dilution and the initial concentration of the organic compound. The predominant mechanisms in the process were complexation or ligand exchange with insoluble or soluble aluminum species. Highlighting a stoichiometry of reactions showed that the laws linking the dosage of coagulant to initial concentration of pyromellitic acid depended mainly pH in distilled water.

Keywords: Pyromellitic acid, Coagulation-flocculation, aluminium sulphate, pH, Stoichiometry.

INTRODUCTION

Les substances organiques présentes dans les eaux de surface engendrent des problèmes qui sont globalement représentés par une détérioration de la qualité organoleptique, un développement bactérien dans les conduites du réseau de distribution (Clark et al., 1993) et une consommation importante en chlore pouvant aboutir à la formation de composés organohalogénés potentiellement toxiques (Doré, 1989; Achour et Moussaoui, 1993).

La coagulation-floculation présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau puisqu'elle peut éliminer, si elle est optimisée, un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe.

L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques. Les principales études publiées ont porté surtout sur l'effet du pH et de la dose de coagulant (Lefebvre, 1990; Semmens et Field, 1980; Van Breemen et al., 1979).

De plus, diverses études (Van Breemen et al., 1979; Croué, 1987; Van Benschoten et Edzwald, 1990; Achour et Guesbaya, 2005) ont visé l'élimination du matériel humique des eaux et ont mis en évidence que la coagulation-floculation est une réaction stœchiométrique. Le coefficient stœchiométrique coagulant/matière/organique dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine de la substance humique.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'acide pyromellitique qui est un composé organique aromatique et caractérisé par la présence de fonctions carboxyles sur le cycle. En pratique, la présence de cette molécule peut se traduire sous forme de monomères imbriqués dans la structure des substances humiques lesquelles occupent la majeure partie de la charge organique globale des eaux de surface (Thurman et Malcom, 1983). Cette molécule peut également se présenter sous forme de structures libres dérivant de l'oxydation des substances humiques. Ainsi, l'utilisation de cette molécule

organique présente l'avantage de mieux souligner le rôle des groupements fonctionnels acides carboxyliques dans les mécanismes et la mise en évidence d'une stoechiométrie des réactions entre la matière organique aquatique et le sulfate d'aluminium lors de la coagulation floculation.

L'objectif de ce travail est de déterminer la stoechiométrie entre les doses optima du coagulant et la concentration initiale de l'acide pyromellitique. Les essais de jar test ont porté sur des solutions de cet acide dissous dans l'eau distillée et pour des paramètres réactionnels variables (Concentration initiale du composé organique ; dose de coagulant, pH).

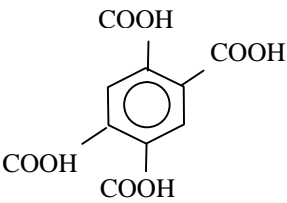
PROCEDURE EXPERIMENTALE

Préparation des solutions

Solution de composé organique

Le composé organique que nous avons utilisé pour les besoins de notre étude est un produit commercialisé par Aldrich. Le tableau 1 précise la structure chimique et les caractéristiques de ce composé.

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques de l'acide pyromellitique

Acide pyroméllitique

$PK_1 = 5,8 ; PK_2 = 4,5$
$PK_3 = 2,8 ; PK_4 = 1,8$
Masse molaire = 254.15

Une solution mère de 100 mg par litre d'eau distillée a été préparée. Cette solution a servi d'une part dans la préparation des solutions étalons et également dans la réalisation des essais en solutions synthétiques. L'eau distillée que nous avons utilisé, durant la période de nos essais, possède une conductivité voisine de 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 6,07 et 6,79. L'ajustement du pH des solutions est effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH à 0,1N.

Solution du coagulant

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

Méthodes de dosage du composé organique

Le dosage de l'acide pyroméllitique a été réalisé par spectrophotométrie sur un appareil UV-Visible JENWAY 6305UV/Vis, par mesure de l'absorbance (A). La longueur d'onde utilisée est de 220 nm (Rezeg, 2010). Les concentrations résiduelles des composés sont déterminées à partir des droites d'étalonnage « Absorbance = f(Concentration acide pyroméllitique) ».

Description des essais de coagulation-floculation

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Ficher 1198) et qui permet d'agiter simultanément les solutions enrichies en acide pyroméllitique et en coagulant. Elles sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée d'une demi-heure. Après 30 minutes de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre (Khelili et al., 2010 ; Rezeg, 2010).

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ces composés organiques et la dose de coagulant à appliquer, l'acide pyroméllitique a été dissous à raison de (1, 2, 5, 10 et 20) mg/l d'eau distillée puis coagulé par des doses croissantes en sulfate d'aluminium.

Le pH est ajusté aux valeurs (4, 7 et 9), par ajout de solution de soude ou d'acide chlorhydrique (0,1 N). Le rendement d'élimination de l'acide pyroméllitique est évalué par :

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

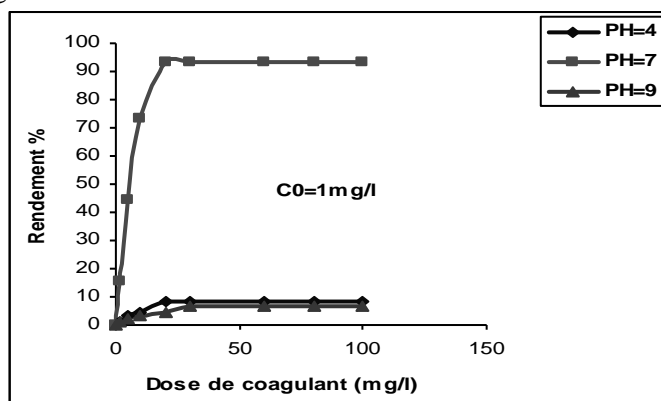
C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

ESSAIS DE FLOCCULATION DE L'ACIDE PYROMELLITIQUE POUR DES CONCENTRATIONS ET DES pH VARIABLES

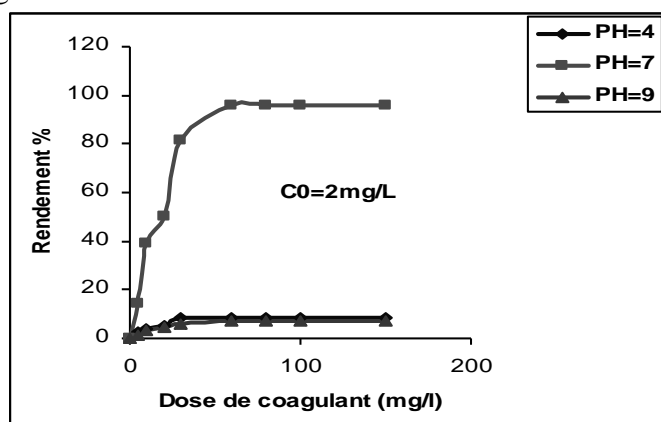
Résultats

Les résultats de la figure 1(1a à 1e) illustrent l'évolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant introduit. Les concentrations du composé organique varient de 1 à 20 mg/l et le pH de 4 à 9.

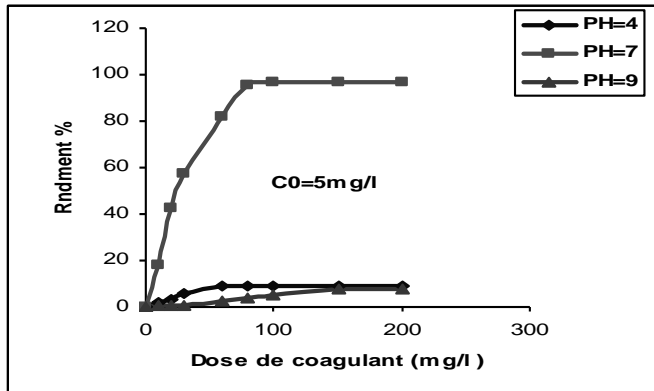
a) $C_0 = 1\text{mg/l}$



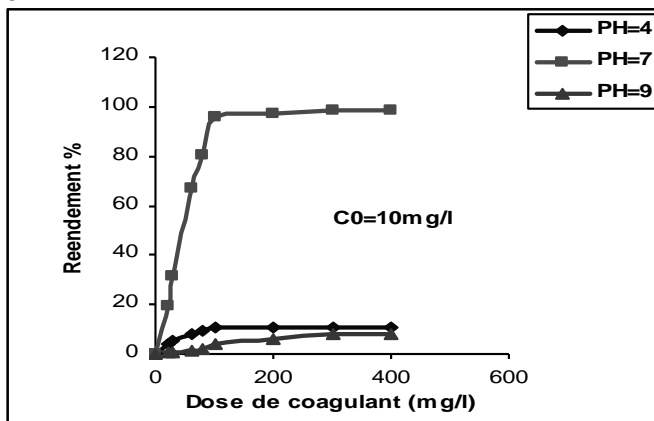
b) $C_0 = 2\text{mg/l}$



c) $C_0 = 5\text{mg/l}$



d) $C_0 = 10\text{mg/l}$



e) $C_0 = 20\text{mg/l}$

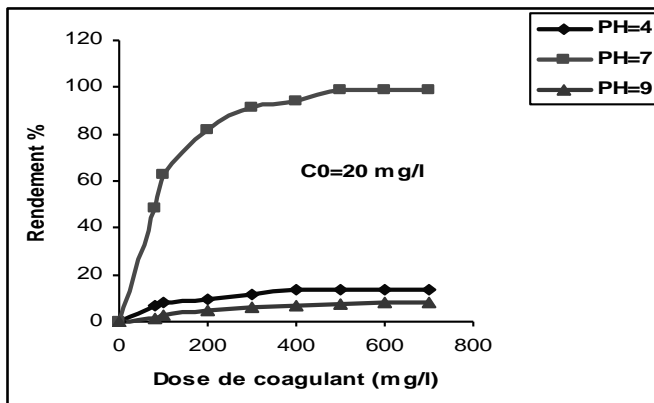


Figure 1a à 1e : Évolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide pyromellitique en fonction de la dose de coagulant (pH= 4; 7; 9)

A partir des résultats de coagulation-floculation de toutes les concentrations testées en acide pyromellitique et pour tous les pH étudiés, nous pouvons faire les observations suivantes :

- La même allure des courbes d'évolution du rendement est obtenue pour chaque concentration en composé organique testé et pour chaque pH. Toutefois les doses optimales de coagulant augmentent avec la concentration initiale du composé choisi et les rendements optima sont variables non seulement en fonction des concentrations initiales mais selon le pH du milieu.
- Le rendement ainsi que la demande en coagulant augmentent avec l'accroissement de la concentration initiale en composé organique.
- Le rendement est plus significatif à pH neutre (pH=7) qu'à pH acide (pH=4) ou basique (pH=9).
- Pour toutes les concentrations initiales testées, il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle les rendements se stabilisent. Néanmoins, les doses de coagulant nécessaires pour obtenir les meilleurs rendements sont plus importantes en passant du pH= 4 à pH=9.

Discussion des résultats

Rappelons que tous nos essais ont été menés à pH ajusté et ce paramètre peut s'avérer important dans la mesure où il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure du composé organique , et d'autre part les formes hydrolysées de coagulant , nous discuterons alors les trois cas des pH étudiés.

Mécanismes de floculation de l'acide pyromellitique pour pH= 4

L'acide pyromellitique est assez faiblement éliminé (8,14% à 13,43%), contrairement aux substances humiques au même pH (Achour et Guesbaya, 2005). Cela peut s'expliquer par le fait que la masse moléculaire de l'acide pyromellitique est nettement moins élevée que celle des substances qui sont des macromolécules. Aux concentrations testées, l'acide pyromellitique est également complètement dissous à l'inverse des substances humiques dont une fraction peut être sous forme colloïdale et donc plus facilement éliminable. Dans nos conditions expérimentales (pH=4), l'acide pyromellitique est partiellement dissocié, car seules les fonctions COOH de pK_a respectivement égaux à 2,8 et 1,8 seront dissociées. De ce fait, la réactivité du composé organique sera amoindrie vis-à-vis des espèces hydrolysées cationiques de l'aluminium.

Un mécanisme de complexation peut toutefois conduire à la formation des complexes insolubles entre l'acide pyroméllitique et les composés hydroxo-aluminiques solubles.

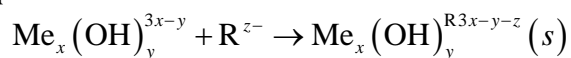
En travaillant sur cinq composés organiques simples (pyrogallol, acide gallique phloroglucinol, acide salicylique et acide pyroméllitique), Rezeg (2004) a rapporté qu'à pH non ajusté (4 à 6) et pour une concentration constante du composé organique, les acides salicylique et pyroméllitique sont peu affectés par la variation de la dose de coagulant. Alors qu'à pH =5,5, l'augmentation de la concentration initiale de l'acide pyroméllitique a abouti à une amélioration au niveau des rendements et à une demande plus importante de coagulant.

Par ailleurs, Rokotonaviro et al., (1989) indiquent que, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organo-aluminique.

Lefebvre (1990) émet l'hypothèse que la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur les composés organiques aromatiques semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques.

Dans le cas de l'acide pyroméllitique, le pH très acide (pH =4) a pu jouer un rôle déterminant et limiter sa réactivité avec le sulfate d'aluminium malgré sa structure chimique (deux fois deux groupements COOH contigus).

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyroméllitique à pH = 4 par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium s'effectue principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique



R^{z-} : matière organique; Me : Al ou Fe

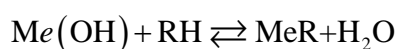
Mécanismes de floculation de l'acide pyroméllitique pour pH= 7

Les résultats apparaissant sur la figure 1 montrent que l'augmentation de la concentration en acide pyroméllitique aboutit à des rendements nettement plus élevés (93 à 98%) qu'à pH = 4.

La demande en coagulant nécessaire aux optima des rendements d'élimination de l'acide pyroméllitique est très importante .Il est possible que la nature des composés simple à savoir leur état dissous, leur faible dimension et leur faible masse moléculaire soient la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est importante.

A pH=7, les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floes comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+$. Par ailleurs, nous avons pu observer que les pKa des quatre fonctions carboxyliques de l'acide pyromellitique sont inférieurs à pH=7 ($\text{pK}_1 = 5,8$; $\text{pK}_2 = 4,5$; $\text{pK}_3 = 2,8$; $\text{pK}_4 = 1,8$). Donc toutes les fonctions COOH seront dissociées. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH = 7), les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulles. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques insolubles par des mécanismes liés surtout à des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium.

Ce mécanisme de surface consisterait essentiellement en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floe (adsorption spécifique). Tout comme pour l'acide humique (Rezeg, 2010), le mécanisme prédominant serait une adsorption spécifique.



RH : matière organique; Me : Al ou Fe

La littérature (Jekel, 1986; Mazet et al., 1991; Achour et Guesbaya, 2005) confirme par ailleurs que l'adsorption spécifique (échange de ligand) est dominante par rapport à l'adsorption physique (adsorption non spécifique) à pH voisin de la neutralité.

Mécanismes de floculation de l'acide pyromellitique pour pH= 9

De l'ensemble des résultats de la figure 1, il ressort que l'acide pyromellitique est faiblement éliminé à pH =9. Le rendement optimum varie entre 6,86 et 8,392% bien que la dose de coagulant soit plus importante que celle requise à pH= 4 et pH = 7.

A pH=9, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles anioniques tels que $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ et la formation minimale de l'hydroxyde d'aluminium. Les molécules de l'acide pyromellitique seront largement dissociées, donc chargées négativement et une répulsion entre les deux espèces aurait lieu. Pour cette raison, les rendements d'élimination de l'acide pyromellitique diminuent considérablement par rapport à ceux obtenus à pH=4 et à pH=7. Ceci peut s'expliquer également par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium. Ajoutons également que les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont faibles, voire nulles. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques plutôt insolubles par des mécanismes de complexation des composés organiques avec les formes solubles anioniques.

RELATIONS STOECHIOMETRIQUES ENTRE LE SULFATE D'ALUMINIUM ET L'ACIDE PYROMELLITIQUE

Au cours de nos essais, les résultats de la coagulation-floculation de l'acide pyromellitique ont montré que, dans tous les cas, les rendements d'élimination du composé organique augmentaient en même temps que les concentrations initiales de ce composé. Ce type de réactivité confirmerait que l'acide pyromellitique pourrait présenter des propriétés proches de celles des substances humiques comme l'ont suggéré divers travaux (Lefebvre, 1990; Rezeg, 2004; Khelili et al., 2010).

Ceci permet de supposer alors que la réaction sulfate d'aluminium/acide pyromellitique pourrait être stœchiométrique.

Afin de mettre en évidence une loi stœchiométrique entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale de l'acide pyromellitique, nous avons exploité les résultats de la figure 1.

Rendements d'élimination de l'acide pyromellitique et doses optima de coagulant

Le tableau 2 permet de récapituler les résultats concernant les rendements et les doses optima pour chaque pH et chaque concentration initiale de l'acide pyromellitique.

Tableau 2 : Rendements et doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide pyromellitique ($C_0 = 1$ à 20mg/l) et pH = 4; 7; 9 en eau distillée.

C_0 (mg/l)	pH = 4		pH = 7		pH = 9	
	Dose optimale en coagulant (mg/l)	Ropt (%)	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt (%)	Dose Optimale en coagulant (mg/l)	Ropt (%)
1	20	8,14	20	93,08	30	6,86
2	30	8,39	60	96,02	60	7,21
5	60	9,17	100	96,75	150	7,53
10	100	10,88	300	98,65	300	8,01
20	300	13,43	500	98,44	600	8,39

A l'optimum, ces résultats mettent en évidence que les rendements et la demande en coagulant croissent avec l'augmentation des concentrations du composé organique. Par ailleurs, le dosage optimal en coagulant augmente en passant du pH acide égal à 4 au pH basique égal à 9.

Lois stoechiométriques à différents pH

L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres (dose optimale de sulfate d'aluminium et concentration initiale de l'acide pyromellitique) par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à des relations stoechiométriques linéaires. L'expression de la loi est obtenue avec d'excellents coefficients de corrélation mais diffère selon le pH du milieu de dilution du composé organique.

La figure 2 représente cette loi à pH = 4 et indique une stoechiométrie de 17,698 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyromellitique.

A pH acide, il semble donc que le mécanisme d'interaction entre l'acide pyromellitique et les polycations d'aluminium dissous soit bien une réaction stoechiométrique.

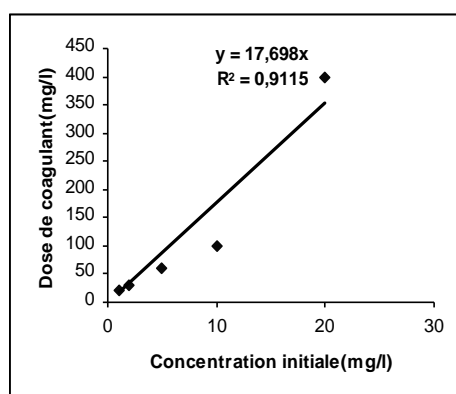


Figure 2 : Relation entre les doses optima de coagulant et la concentration en acide pyromellitique à pH = 4 en eau distillée

Effectivement, Hall et Packham (1965) avaient noté que pour des pH optima de 5 à 6, il existait une relation stoechiométrique entre la teneur en matière humique aquatique et la dose de coagulant. Quant à Rezeg (2004), elle indique une stoechiométrie de 20mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyromellitique pour un pH = 5,5.

La figure 3 est relative à la loi stoechiométrique obtenue à pH = 7. Elle met en évidence une loi linéaire également mais avec un rapport massique dose de sulfate d'aluminium/concentration initiale d'acide pyromellitique égal à 25,736.

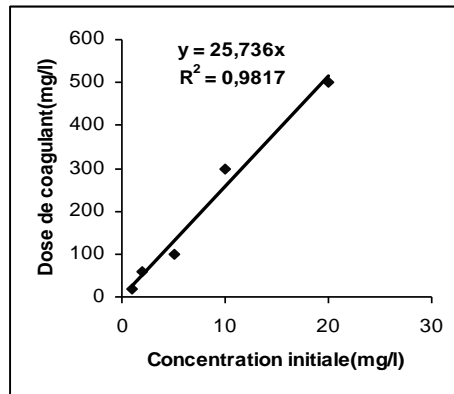


Figure 3 : Relation entre les doses optima de coagulant et la concentration en acide pyromellitique à pH = 7 en eau distillée

La comparaison de cette loi à pH =7 à celle obtenue à pH = 4 indique avant tout que, même si l'élimination de l'acide pyromellitique est meilleure à pH =7, cela nécessite néanmoins un dosage en coagulant nettement plus élevé que celui à pH acide.

Selon Van Benschoten et Edzwalds (1990), de bons rendements d'élimination des SH peuvent être obtenus à pH =7 à condition d'employer des dosages beaucoup plus importants en coagulant. Lefebvre et Legube (1990) avaient également mis en évidence au cours de la floculation des acides fulviques par Fe(III) que le dosage stœchiométrique est plus important à pH=7,5 qu'à pH=5,5. Selon Jeckel (1986), la demande importante en aluminium à pH =7 s'expliquerait par une compétition entre la complexation de surface par les substances humiques et les réactions de polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium.

La figure 4 présente la loi stœchiométrique obtenue lorsque les solutions d'acide pyromellitique sont ajustées à un pH =9. La loi obtenue est de 30 mg de sulfate d'aluminium pour 1mg d'acide pyromellitique.

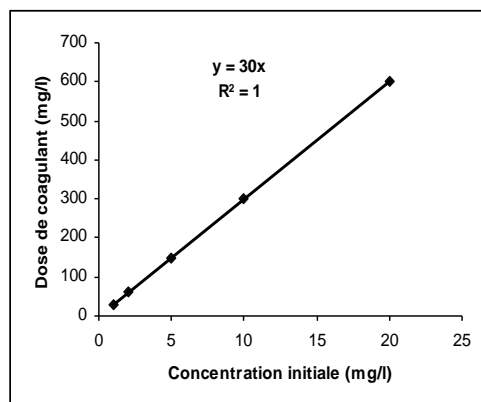


Figure 4 : Relation entre les doses optima de coagulant et la concentration en acide pyromellitique à pH = 9 en eau distillée

A pH = 9, la demande en coagulant est importante et si l'on se réfère aux résultats à pH = 4 et pH = 7, les coefficients stœchiométriques augmentent du pH le plus acide au pH le plus basique. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive d'une quantité significative d'ions OH^- du milieu avec l'aluminium.

CONCLUSION

L'objectif de notre étude était de tenter d'établir des lois stœchiométriques entre la concentration initiale du composé organique testé et la dose optimale de coagulant tout en observant l'influence de paramètres réactionnels sur le dosage du sulfate d'aluminium.

Les essais réalisés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination de l'acide pyromellitique s'améliorent lorsque la concentration initiale de ce composé et les doses de coagulant augmentent.

Par ailleurs, les meilleurs rendements d'élimination de l'acide pyromellitique ont été obtenus à pH=7. Les mécanismes de réaction pour les différents pH testés sont apparus comme directement liés à l'espèce prédominante des espèces hydrolysées de l'aluminium.

La discussion des résultats a mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur la demande en coagulant au cours de la réaction de coagulation-floculation. Cette réaction apparaît comme stœchiométrique et pourrait être essentiellement liée à la présence des fonctions carboxyles sur la structure aromatique de l'acide pyromellitique. Ce qui lui confère des propriétés assez voisines de celles du matériel humique.

Les lois stœchiométriques entre la dose optimale de sulfate d'aluminium à mettre en œuvre et la concentration initiale de l'acide pyromellitique ont montré que le coefficient stœchiométrique augmentait du pH acide égal à 4 au pH basique égal à 9.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, 04, 153-168.
- ACHOUR S., MOUSSAOUI K. (1993). La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, Environ. Technol., 14, 885-890.
- CLARK R.M., GOODRICH J.A., WYMER L.J. (1993). Effect of the distribution system on drinking water quality, J. Water SRT-Aqua, 42, 1, 30-38.
- CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- DORE M. (1989). Chimie des oxydants. Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris, France.
- HALL E.S., PACKHAM R.F. (1965). Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, j. am. Water. Wks. ass., 57, 9, 1149-1166.
- JECKEL M. (1986). Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.
- KHELILI H., ACHOUR S., REZEG A. (2010). Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face à des polluants organiques aromatiques, Larhyss Journal, 9, 99-110.
- LEFEBVRE E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1990). Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Wat. Res., 24(5), 591-606.
- MAZET M., WAIS MOSSA, M.T. (1991). Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floccs d'hydroxydes de fer préformés, Envir. Techno, 12, 725-730.
- RAKOTONAVIRO E., TONDRE C., BOTTERO J.Y., MALLEVIALLE J. (1989). Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, Wat. Res., 23, 9, 1137-1145.
- REZEG A. (2004). Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.

- REZEG A. (2010). Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques, Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- SEMMENS, M.J., FIELD, T.K. (1980). Coagulation: Experiences in organics removal, *J. Am. Water. Wks. Ass.*, 72, 8, 476-483.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L. (1983). Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- VAN BREEMEN, AN., NIEUWSTAD, T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN. (1979). The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 8, 771-780.
- VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K. (1990). Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. ii. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.