



**HAL**  
open science

**Développement de matériaux hybrides  
chitosan-montmorillonite pour la coagulation-floculation  
des eaux naturelles : de l'étude de la relation  
structure-réactivité en eaux modèles à l'application au  
traitement d'eaux de rivière**

Julie Salvé

► **To cite this version:**

Julie Salvé. Développement de matériaux hybrides chitosan-montmorillonite pour la coagulation-floculation des eaux naturelles : de l'étude de la relation structure-réactivité en eaux modèles à l'application au traitement d'eaux de rivière. Génie chimique. Université de Poitiers, 2020. Français. NNT : 2020POIT2290 . tel-03512792

**HAL Id: tel-03512792**

**<https://theses.hal.science/tel-03512792>**

Submitted on 5 Jan 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(ECOLE SUPERIEURE d'INGENIEURS de POITIERS)

(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosociences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Julie SALVÉ

*Ingénieure Chimie et Génie des Procédés CPE Lyon*

\*\*\*\*\*

**Développement de matériaux hybrides chitosan-montmorillonite pour la coagulation-floculation des eaux naturelles : de l'étude de la relation structure-réactivité en eaux modèles à l'application au traitement d'eaux de rivière**

\*\*\*\*\*

Directeurs de Thèse :

Nathalie Karpel Vel Leitner, Maud Leloup, Brian Grégoire

\*\*\*\*\*

Soutenance prévue le 17 décembre 2020

devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## JURY

Rapporteur	<b>Claudine Filiatre</b>	<i>Professeure, UTINAM, Univ. de Franche-Comté</i>
Rapporteur	<b>Khalil Hanna</b>	<i>Professeur, ENSC Rennes</i>
Membre	<b>Stéphane Mounier</b>	<i>Maître de conférences, PROTEE, Univ. de Toulon</i>
Membre	<b>Nathalie Karpel Vel Leitner</b>	<i>Directrice de recherche CNRS, Univ. de Poitiers</i>
Membre	<b>Maud Leloup</b>	<i>Maître de conférences, IC2MP, Univ. de Poitiers</i>
Membre	<b>Brian Grégoire</b>	<i>Maître de conférences, IC2MP, Univ. de Poitiers</i>
Invité :	<b>Fabien Hubert</b>	<i>Maître de conférences, IC2MP, Univ. de Poitiers</i>

-Eh bah, faites quelque chose !

-Sacrebleu, je suis astronome, je ne suis pas docteur ! Enfin, si, je suis Docteur... Mais pas ce genre de *docteur* ! J'ai un Doctorat, ce n'est pas la même chose ! On ne soigne pas les gens avec un doctorat !  
On les regarde mourir sans rien faire...

*La Planète au trésor*

# REMERCIEMENTS

---

En premier lieu, je remercie les rapporteurs, Mme Claudine Filiatre et Mr Khalil Hanna, ainsi que l'un des examinateurs, Mr Stéphane Mounier, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être présents dans le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie les responsables de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP) UMR CNRS 7285 et de l'équipe Eaux, Biomarqueurs, Contaminants Organiques, Milieux (E.BiCOM) pour m'avoir accueillie parmi eux durant ces trois années.

Je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Nathalie Karpel Vel Leitner, et mes deux encadrants, Maud Leloup et Brian Grégoire, pour leur présence, leur soutien, l'enseignement qu'ils m'ont apporté, leur disponibilité, leurs conseils et leur regard sur ces travaux. Un merci également à Fabien Hubert qui a suivi et conseillé les avancées des recherches. Ce fut un vrai plaisir d'apprendre et de travailler à leurs côtés.

Je remercie tous les membres de l'équipe E.bicom pour leur accueil, leur sympathie et leur aide tout au long de ces trois ans, ainsi que les membres de l'APTEN pour l'opportunité incroyable d'avoir fait partie de l'organisation du congrès Journées Information Eaux en 2018 et 2020 : Audrey Allavena, Maha Al Badany, Elodie Aubertreau, Béatrice Bernard, Florence Berne, Quentin Blancart Remaury, Alexis Cleon, Marie Deborde, Joseph De Laat, Hervé Gallard, Claude Geffroy, Bertrand Gombert, Jérôme Labanowski, Thibaut Le Guet, Sylvie Liu, Tony Merle, Leslie Mondamert, Pauline Pointot, Florence Pontlevoy, Virginie Simon, Cristina Soïca, Benoît Teychene, Arnaud Touffet et Dimitri Wietthoff. Je salue également Julien Brunet et toute l'équipe HydrASA pour leur aide et leur accueil lorsque j'en avais besoin au sein de leurs labos.

Dans cette équipe, je remercie amicalement les doctorants de l'équipe avec qui j'ai partagé cette aventure et de superbes moments en-dehors du labo : Roukaya Al Haj Ishak Al Ali, Fida Baragh, Layla Fleyfel, Olha Matviichuk, Anette Mensah, Alexandre Poli, Thomas Ribette, Hiba Zind.

Je dois aussi beaucoup à mes trois co-bureaux hors pair, formant la fameuse « Team Thé » autrice de 35 posts CMD, qui sont devenues des amies très proches : Jeannette Chokki, Florence Lasek et Solène Motteau. Je leur dédie ce dicton d'un célèbre inconnu sur un post-it sans âge : « Comme l'eau qui coule en chaque saison, moi aussi, j'ai coulé en ces lieux ma saison ». À ne pas méditer. (Et je ne remercie pas le covid pour le chamboulement général même si l'on peut en retirer de belles idées créatives et de l'adaptabilité).



Sans l'ombre d'un doute, je remercie mes proches qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai pu faire et dont je sais qu'ils me soutiendront toujours dans quoi que je puisse faire, qui ont toujours été investis et intéressés par ma carrière scientifique alors que pas un seul d'entre eux n'est dans ce domaine et que j'aime profondément : mes parents et mon frère, mes trois grands-parents et mon grand-père décédé.

Des remerciements à Mélanie Dumesnil qui a tout suivi heure par heure quasiment, à Pauline Théron, Alexandra Weber et tant d'autres qui ont toujours pris des nouvelles de ce travail avec plaisir (Élodie, Florine, Marine, Loriane, Bénédicte, Clémence, ..., et mon ancienne tutrice d'Arkema, Isabelle Tartarin).

Et enfin, puisqu'il faut garder le meilleur pour la fin, je remercie... ma personne (aha !). Je n'ai pas souvenir d'avoir croisé des remerciements d'auteurs et autrices pour eux-mêmes alors que ce travail est aussi un travail personnel de curiosité et d'endurance ; travail que je n'ai pas réalisé pour rendre fier les autres, mais pour être fière de mon apport à la communauté scientifique et de mon évolution en trois ans. Alors bravo Julie !

# TABLE DES MATIÈRES

---

REMERCIEMENTS .....	3
TABLE DES MATIÈRES .....	5
NOMENCLATURE .....	10
NOMENCLATURE RELATIVE AUX PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX.....	11
LISTE DES FIGURES.....	12
LISTE DES TABLEAUX .....	20
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	23
<b>PARTIE 1 Synthèse bibliographique</b> .....	<b>26</b>
I. Filières de production d'eau potable.....	27
I.1. Ressources en eau et filières de traitement.....	27
I.2. Réglementation .....	28
I.3. Etapes principales d'une filière de production d'eau potable .....	28
I.3.a) Dégrillage et tamisage .....	29
I.3.b) La préoxydation chimique .....	29
I.3.c) La clarification .....	30
I.3.d) La désinfection .....	31
I.4. Procédé de coagulation-floculation .....	31
I.4.a) Matières en suspension et colloïdes .....	31
I.4.b) Mécanisme de coagulation .....	34
I.4.c) Mécanisme de floculation .....	36
I.4.d) Coagulants et floculants .....	37
I.5. Les Matières Organiques Naturelles .....	39
I.5.a) Origine et composition .....	39
I.5.b) Méthodes de caractérisation des MON .....	41
I.5.c) Caractérisation des MON des eaux naturelles par spectroscopie de fluorescence .....	46
II. Composites polymères organiques-argiles.....	52
II.1. Les polymères organiques.....	52
II.1.a) Les polymères de synthèse.....	52
II.1.b) Les polymères d'origine naturelle .....	53
II.1.c) Le chitosan.....	53
II.2. Les argiles phyllosilicates.....	63

II.2.a)	Structure et propriétés des argiles phyllosilicates et de la Montmorillonite.....	63
II.2.b)	Mécanismes d'élimination des polluants par la MMT .....	66
II.2.c)	Limites de la montmorillonite en traitement de l'eau .....	68
II.3.	Composites polymère organique-argile .....	69
II.3.a)	Préparation des hybrides .....	69
II.3.b)	Structure des nanocomposites.....	71
II.3.c)	Applications industrielles .....	75
III.	Réactivité des nanocomposites chitosan-argile en traitement de l'eau .....	76
III.1.	Traitement d'eaux modèles .....	76
III.2.	Traitement d'eaux naturelles .....	77
IV.	Conclusion .....	81
	<b>PARTIE 2 Matériels et méthodes</b> .....	<b>83</b>
I.	Préparation et caractérisation des hybrides chitosan-montmorillonite .....	85
I.1.	Réactifs utilisés.....	85
I.1.a)	Chitosan.....	85
I.1.b)	Montmorillonite .....	85
I.2.	Protocoles de préparation des hybrides .....	86
I.2.a)	Ordre et méthode d'ajout des composants .....	87
I.2.b)	Ratio massique .....	87
I.2.c)	Nature du cation interfoliaire et protocole d'échange .....	88
I.2.d)	Séchage des hybrides .....	89
I.3.	Caractérisation des hybrides .....	89
I.3.a)	Spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	89
I.3.b)	Diffraction des rayons X .....	90
I.3.c)	Carbone Organique Dissous pour la détermination du chitosan libre en solution.....	91
II.	Réactivité et stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite en eaux modèles .....	92
II.1.	Préparation des eaux modèles.....	92
II.1.a)	Polluant modèle .....	92
II.1.b)	Eau modèle en eau osmosée.....	92
II.1.c)	Eau minérale synthétique.....	92
II.1.d)	Eau minérale commerciale.....	93
II.2.	Conditions opératoires des jar-tests .....	93
II.2.a)	Préparation des solutions pour les jar-tests sur le Methyl Orange et doses de traitement	

II.2.b)	Coagulation-floculation-décantation .....	94
II.2.c)	Filtration sur membranes .....	95
II.2.d)	Centrifugation.....	95
II.3.	Analyse des solutions .....	96
II.3.a)	Analyses par spectrophotométrie UV-Visible pour la détermination de la réactivité des coagulant-floculants .....	96
II.3.b)	Analyses du Carbone Organique Dissous pour la détermination du chitosan résiduel	97
III.	Réactivité, stabilité et sélectivité des hybrides chitosan-montmorillonite en eaux naturelles ...	99
III.1.	Prélèvements des eaux naturelles .....	99
III.2.	Conditions opératoires des essais en jar-tests.....	99
III.3.	Détermination de la réactivité des réactifs.....	99
III.3.a)	Mesure des paramètres globaux.....	100
III.3.b)	Turbidité .....	100
III.3.c)	Absorbance UV.....	101
III.3.d)	Carbone Organique Dissous dans les eaux traitées .....	101
III.3.e)	Indice SUVA .....	101
III.4.	Détermination de la sélectivité des réactifs par caractérisation des MON .....	101
III.4.a)	Spectrofluorimétrie 3D.....	101
III.4.b)	Chromatographie à Exclusion Stérique .....	103
III.4.c)	Fractionnement sur résines et spectrofluorimétrie 3D.....	107
III.5.	Détermination de la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite .....	109
III.5.a)	Détermination du chitosan résiduel dissous par SEC-COD .....	109
III.6.	Synthèse des analyses réalisées lors des essais sur eaux naturelles.....	110
<b>PARTIE 3 Etude de la relation structure-réactivité de matériaux hybrides chitosan-montmorillonite : application au traitement d'une molécule modèle (Methyl Orange) .....</b>		
<b>113</b>		
I.	Sorption du Methyl Orange en eau ultra-pure.....	115
I.1.	Réactifs de référence : réactivité et caractérisation .....	115
I.2.	Influence des paramètres physico-chimiques sur la structure des hybrides et impact sur leur réactivité .....	117
I.2.a)	Protocole de préparation et masse moléculaire du chitosan .....	117
I.2.b)	Ordre d'ajout des composés dans le protocole de préparation des hybrides.....	123
I.2.c)	Ratio massique polymère/argile .....	125
I.3.	Influence de paramètres physico-chimiques sur la stabilité des hybrides et la minimisation du relargage du chitosan dans le milieu .....	129
I.3.a)	Nature du cation interfoliaire.....	129

I.3.b) Séchage.....	134
I.4. Procédé de filtration et taille des floccs.....	137
II. Sorption du Methyl Orange en eau minéralisée .....	141
II.1. Etude de la structure et de la réactivité des hybrides dans une eau minérale (Evian) .....	141
II.2. Effet des ions majoritaires sur la structure des hybrides et impact sur leur réactivité .....	143
III. Principales conclusions de la Partie 3.....	146
<b>PARTIE 4 Application des réactifs hybrides chitosan-montmorillonite à la coagulation-floculation des eaux naturelles .....</b>	<b>147</b>
IV. Clarification de l'eau de la Vienne en Octobre 2018, Avril 2019 et Mai 2020 : étude de la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite et caractérisation de la matière organique dissoute éliminée	149
IV.1. Paramètres globaux de l'eau de la Vienne (2018-2020) .....	149
IV.2. Comparatif de la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite lors du procédé de clarification pour des prélèvements entre 2018 et 2020 .....	150
IV.2.a) Abattements de la turbidité .....	150
IV.2.b) Abattements de l'absorbance UV.....	153
IV.2.c) Evolution du Carbone Organique Total .....	154
IV.2.d) Bilan .....	156
IV.3. Caractérisation des MON éliminées lors du procédé de clarification et sélectivité des coagulants-floculants (2019-2020) .....	157
IV.3.a) Détermination de la sélectivité des réactifs par l'étude des matrices de fluorescence (campagnes 2019 et 2020) .....	158
IV.3.b) Fractionnement des MOD dans les eaux traitées et détermination de la sélectivité des coagulants-floculants par spectroscopie de fluorescence 3D (Campagne Mai 2020) .....	165
IV.3.c) Détermination de la sélectivité des réactifs par chromatographie à exclusion stérique (SEC) .....	169
IV.3.d) Synthèse des résultats obtenus lors des campagnes sur la Vienne .....	189
IV.4. Détermination de la concentration résiduelle en chitosan dans l'eau de la Vienne (Avril 2019) après clarification.....	190
IV.5. Bilans des principaux résultats sur l'eau de la Vienne .....	192
V. Clarification de l'eau du Clain : étude de la réactivité, la stabilité et la sélectivité des hybrides chitosan-montmorillonite dans une eau fortement minéralisée.....	193
V.1. Paramètres globaux de l'eau du Clain .....	193
V.2. Impact d'une forte minéralisation sur la réactivité et la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite .....	194
V.2.a) Evolution des paramètres globaux après clarification .....	194
V.3. Caractérisation de la MOD éliminée lors du procédé de clarification .....	198

V.3.a)	Détermination de la sélectivité des réactifs par l'étude des matrices de fluorescence	198
V.3.b)	Détermination de la sélectivité des réactifs par chromatographie à exclusion stérique (SEC)	201
V.3.c)	Synthèse des conclusions sur les analyses par SEC-UV-fluorescence pour les campagnes de la Vienne et du Clain .....	216
V.3.d)	Conclusions sur l'ensemble des résultats obtenus lors de la campagne sur le Clain..	220
VI.	Principales conclusions de la Partie 4.....	221
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>223</b>
	RÉFÉRENCES .....	228
	ANNEXES.....	255
	Annexe 3-1. Etude de la reproductibilité de la préparation des hybrides basée sur leur structure (analyses DRX) .....	256
	Annexe 3-2. Etude de la reproductibilité de la préparation des hybrides sur leur réactivité (jar-tests) .....	258
	Annexe 3-3. Etude de la stabilité des hybrides et de la reproductibilité des jar-tests dans le temps	259
	Annexe 3-4. Etude du protocole de séchage des hybrides .....	260
	Annexe 3-5. Étude de la réactivité de la combinaison chitosan+montmorillonite et de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 sous formes sèches ou avec remise en suspension en eau ultra-pure .....	261
	Annexe 3-6. Etude de la taille des floccs formés par coagulation-floculation.....	263
	Annexe 4-1. Mesures du Carbone Organique après des essais en jar-test pour les campagnes de la Vienne en Octobre 2018 et Mai 2020 pour un comparatif après décantation/après filtration .....	266
	Annexe 4-2 Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne en Avril 2019 après traitement par les divers réactifs .....	268
	Annexe 4-3 Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne en Mai 2020 après traitement par les divers réactifs .....	270
	Annexe 4-4. Fractionnement sur résines et obtention des matrices MEE des fractions de la MOD pour l'eau de la Vienne en Mai 2020.....	272
	Annexe 4-5 Matrices Excitation-Emission des fractions de la MOD de l'eau la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs et fractionnement sur résines .....	273
	Annexe 4-6 Abattements des marqueurs de fluorescence dans les différentes fractions de la MOD pour divers réactifs (Vienne Mai 2020) .....	276
	Annexe 4-7. Chromatogrammes obtenus par SEC-UV-Fluo-COD pour les eaux traitées par les divers réactifs à 5 et 40 mg-CS ou Fe/L (Vienne 2019 et 2020) .....	278
	Annexe 4-8. Matrices Excitation-Emission des eaux du Clain (Juin 2020) après traitement avec les divers réactifs .....	283

# NOMENCLATURE

---

**Abs UV** : Absorbance Ultra-Violet

**AF** : Acides Fulviques

**AH** : Acides Humiques

**AMW** : Poids moléculaire moyen (Average Molecular Weight)

**BP** : Biopolymères

**CEC** : Capacité d'Échange Cationique

**CID** : Carbone Inorganique Dissous

**COD** : Carbone Organique Dissous

**CODB** : Carbone Organique Dissous Biodégradable

**COT** : Carbone Organique Total

**CS** : Chitosan

**Da** : Dalton

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**DD** : Degré de Désacétylation

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EDCH** : Eau Destinée à la Consommation Humaine

**EUP** : Eau Ultra-Pure

**FRI** : zone d'Intégration Régionale de Fluorescence

**HMW** : Haut Poids Moléculaire (High Molecular Weight)

**HPI** : composés hydrophiles de la matière organique naturelle

**HPO** : composés hydrophobes de la matière organique naturelle

**IR** : Infra-Rouge

**LMW** : Faible Poids Moléculaire (Low Molecular Weight)

**MEE** : Matrice Excitation-Émission

**MMT** : Montmorillonite

**MO** : Methyl Orange ou Hélianthine

**MOD** : Matière Organique Dissoute

**MON** : Matière Organique Naturelle

**MMW** : Moyen Poids Moléculaire

**MW** : Poids moléculaire

**NFU** : Nephelometric Formazine Unit

**NTU** : Nephelometric Turbidity Unit

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**PARAFAC** : Parallel Factor Analysis (algorithme)

**pDADMAC** : Polydiallyldimethylammonium

**PIE** : Point Iso-Electrique

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**SEC** : Chromatographie à Exclusion Stérique (Size-Exclusion Chromatography)

**SH** : Substances Humiques

**SMH** : Sels Métalliques Hydrolysables

**SPD** : Sous-Produits de Désinfection

**SPM** : Sous-Produits Microbiens

**SUVA** : Absorbance UV Spécifique (Specific UV Absorbance)

**SVI** : Sludge Volume Index

**TAC** : Titre Alcalimétrique Complet

**THM** : Trihalométhanes

**TPH** : composés transphiliques de la matière organique naturelle

## NOMENCLATURE RELATIVE AUX PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Paramètres		Nomenclature
<b>Ordre d'ajout des composants</b>	Ajout de la suspension de MMT dans la solution de CS	MMT/CS
	Ajout de la solution de CS dans la suspension de MMT	CS/MMT
<b>Protocole de préparation</b>	Direct (« Fast »): Ajout en une fois, agitation manuelle 5min	(F)
	Lent (« Slow »): Ajout en goutte à goutte par une pompe péristaltique (0,3 mL.min <sup>-1</sup> )	(S)
<b>Ratio massique CS/MMT</b>	3 ratios massiques chitosan : montmorillonite (w/w) : 0,125 ; 0,5 et 1 mg-CS/mg-MMT	w= 0,125 ; w=0,5 et w=1
<b>Nature du cation interfoliaire</b>	Montmorillonite homoionique saturée en ions sodium	MMT
	Montmorillonite homoionique saturée en ions potassium	MMT (K)
<b>Poids moléculaire du chitosan</b>	Haut poids moléculaire : 310-350 kDa	HMW
	Faible poids moléculaire : 50-190 kDa	LMW
<b>Séchage</b>	(« dried ») Etuve, 60°C, 24h	(d)
	(« undried ») Hybride non séché	(ud)



# LISTE DES FIGURES

---

## PARTIE 1

Figure 1-1. Schéma d'une filière classique de production d'eau potable à partir d'eau superficielle ..	29
Figure 1-2. Classification des particules présentes dans les eaux naturelles en fonction de leur diamètre (Rodier et al, 2016).....	31
Figure 1-3. Modèle de Stern-Gouy-Chapman, arrangement ionique en double couche et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface du colloïde (Malvern Instruments, Technical Note, 2001).....	32
Figure 1-4. Energies des forces de Van Der Waals (A) et des forces de répulsion électrostatiques (B) en fonction de la distance entre deux colloïdes aboutissant aux interactions de la théorie DVLO (C) (Adair et al, 2001).....	33
Figure 1-5. (a) Potentiel-zêta des agrégats de <i>C. protothecoides</i> formés par coagulation-floculation avec le chitosan pour une dose de traitement de 0,075g-CS/g-algues en fonction du pH (◆) . Potentiel-zêta de référence pour <i>C. protothecoides</i> en l'absence de réactif (●) ; (b) Potentiel-zêta de <i>C. protothecoides</i> à pH=6,0 en fonction de la dose de réactif (Billuri et al, 2014) .....	34
Figure 1-6. Mécanisme simplifié de la formation du précipité d'hydroxyde de fer par hydrolyse et réaction avec les ions bicarbonates .....	35
Figure 1-7. Concentration des espèces issues de l'hydrolyse de l'aluminium (a) et du fer (b) en fonction du pH de la solution à 25°C (Duan et al, 2003; adapté des recherches de Stumm & Lee, 1960) .....	35
Figure 1-8. Mécanismes de coagulation des macromolécules de polymères cationiques avec des particules en suspension de charges de surface négatives (adapté de Yang et al, 2016) .....	36
Figure 1-9. Classification des substances humiques (d'après Stevenson, 1982) .....	40
Figure 1-10. Classification des MON (Aliverti et al, 2011).....	41
Figure 1-11. Distribution des fractions de la MON pour des échantillons d'eau (a) de la rivière de Semenyih (Yee et al, 2009), (b) du Myponga Reservoir (Chow et al, 2004).....	42
Figure 1-12. Abattement (%) des différentes fractions de MOD en fonction de la dose d'aluminium ajoutée lors du traitement de coagulation-floculation (Chow et al, 2004) .....	43
Figure 1-13. Chromatogramme d'une analyse SEC couplée à trois détecteurs (OND-UVD-OCD) pour une eau de surface (Rivière Pfinz, Allemagne) avec A : biopolymères, B : substances humiques, C : building blocks, D : composés de faible poids moléculaires (LMW) à caractère acide, E: composés LMW neutres, F : nitrate, G : ammonium (Huber et al, 2011) .....	44
Figure 1-14. Ensemble des poids moléculaires apparents des composés de la MOD fractionnée dans les eaux potables et usées obtenus dans la littérature (Brezinski et al, 2019) .....	45
Figure 1-15. (a) Matrice d'excitation-émission par spectroscopie de fluorescence 3D de l'eau ultra-pure et position des différents types de fluorophores : acides de type humiques, acides de type fulviques, sous-produits microbiens, protéines de type Tryptophane et protéines de type Tyrosine (d'après Chen et al, 2003), (b) structure des acides aminés Tyrosine et Tryptophane.....	48

Figure 1-16. Spectres de MEE arrangée en structure trilineaire et sa décomposition en 5 composantes PARAFAC (Murphy et al, 2013).....	51
Figure 1-17. (a) Structure de la chitine, (b) structure du chitosan (d'après Islam, 2017) .....	53
Figure 1-18. Synthèse du CMC-CTA à partir du chitosan (Yang et al, 2011, 2012) .....	58
Figure 1-19. Classification des silicates (d'après Bailey, 1980) .....	63
Figure 1-20. Structures 1 :1 et 2 :1 des phyllosilicates (Handbook of Clay Science, 2013).....	64
Figure 1-21. Structure de la montmorillonite (Grim, 1962) .....	65
Figure 1-22. (a) Diffractogrammes de la montmorillonite saturée en calcium ou en sodium (Tetsuka et al, 2018), (b) quantité de cations intercalés entre les feuillets de MMT (A) et quantité de cations désorbés suite à l'intercalation de C16MImCl (B) .....	66
Figure 1-23. Ensemble des mécanismes d'élimination des polluants par la MMT (d'après Zhu et al, 2016 et Churchman et al, 2006). (a) adsorption, (b) échange de cations en surface du feuillet, (c) adsorption de phosphate sur un (hydr)oxyde métallique par échange de ligands, (d) co-adsorption de cadmium et phosphate en multi-couches à la surface d'un (hydr)oxyde métallique et précipitation, (e) incorporation de nickel dans la structure cristalline, (f) formation de complexes de sphère interne ou externe par rapport à une couche aluminosilicate .....	67
Figure 1-24. Principe des mécanismes de sorption des acides humiques (AH) sur de la montmorillonite saturée au calcium à différents pH (Zhang et al, 2019) .....	68
Figure 1-25. Mécanismes de préparation des nanocomposites argile-polymère : (a) par polymérisation in-situ, (b) par mélange à l'état fondu, (c) par mélange en solution (Cui et al, 2015) .....	70
Figure 1-26. Structures des composites argile-polymère : (a) microcomposite formé de deux phases non miscibles, (b) nanocomposite avec exfoliation des feuillets d'argile, (c) nanocomposite avec intercalation du polymère dans les feuillets d'argile (adapté d'Arora et al, 2010) .....	72
Figure 1-27. Intercalation des macromolécules de chitosan cationique entre les feuillets de montmorillonite par échange d'ions (Darder et al, 2003) .....	73

## **PARTIE 2**

Figure 2-1. Schéma synthétique des méthodes expérimentales mises en place dans ce manuscrit ...	84
Figure 2-2. Titration conductimétrique du chitosan (a) à haut poids moléculaire (HMW), (b) à faible poids moléculaire (LMW).....	85
Figure 2-3. (a) Diffractogramme de la montmorillonite MMT, (b) structure schématique de la montmorillonite saturée au sodium .....	91
Figure 2-4. Structure du Methyl Orange .....	92
Figure 2-5. Banc de jar-tests (Fischer Bioblock Scientific Flocculateur 11198).....	94
Figure 2-6. Schéma simplifié d'un analyseur de carbone par oxydation thermique (Shimadzu®) .....	97
Figure 2-7. Schéma de la chaîne SEC-UV- Fluo-COD utilisée.....	104
Figure 2-8. Droites d'étalonnage du système de chromatographie par exclusion stérique .....	107

Figure 2-9. Principe du fractionnement sur résines XAD des matières organiques dissoutes en fonction de leur caractère hydrophobe..... 108

### PARTIE 3

Figure 3-1. (a) Diffractogramme de la montmorillonite MMT, (b) spectre FTIR du chitosan HMW, (c) spectre FTIR de la MMT, (d) isothermes de sorption du MO avec FeCl<sub>3</sub>, MMT et le chitosan de Haut Poids Moléculaire (HMW) ou Faible Poids Moléculaire (LMW)..... 117

Figure 3-2. (a) Diffractogrammes, (b) spectres FTIR, (c) isothermes de sorption du MO et (d) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour la montmorillonite MMT, le chitosan et les hybrides CS/MMT (F) w=0.5 (ud), CS/MMT (S) w=0.5 (ud) préparés avec du chitosan de Haut Poids Moléculaire (HMW) ou de Faible Poids Moléculaire (LMW)..... 120

Figure 3-3. Structures schématiques et hypothétiques (a) de la montmorillonite saturée au sodium, (b) de l'hybride préparé selon le protocole lent (S), (c) de l'hybride préparé selon le protocole rapide (F) avec deux structures envisageables, (d) des hybrides préparés en fonction du poids moléculaire du chitosan ..... 121

Figure 3-4. (a) diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO, (c) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) et (d) concentration en COD du chitosan résiduel après jar-test à 5 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) pour les hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (ud) et CS/MMT (F) w=0,5 (ud) ; (e) structure schématique d'un hybride chitosan-montmorillonite comportant des feuillettes sodique et du CS intercalé ..... 124

Figure 3-5. (a) et (b) Diffractogrammes, (c) et (d) spectres FTIR, (e) et (f) isothermes de sorption de MO, (g) et (h) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour les hybrides en fonction du protocole de préparation (F ou S) et du ratio massique (w=0,125 ; 0,5 ou 1) ..... 127

Figure 3-6. Structures schématiques et hypothétiques des hybrides selon le protocole de préparation (a : rapide, b : lent) et le ratio massique polymère/argile ..... 128

Figure 3-7. Diffractogrammes de la montmorillonite saturée au sodium (MMT) et de la montmorillonite après échange d'ions par ajout d'une solution de KCl correspondant à 25% (MMT KCl25) ou 75% (MMT KCl75) de la CEC..... 130

Figure 3-8. (a) Diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO et (c) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) des hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (ud) sans ou avec ajout d'une solution de KCl correspondant à 100 ou 1000% de la CEC de MMT ..... 131

Figure 3-9. (a) diffractogrammes, (b) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) et (c) isothermes de sorption pour le chitosan et les hybrides préparés à partir de la MMT sodique (CS/MMT (F) w=0,5 (ud)) ou potassique (CS/MMT(K) (F) w=0,5 (ud)). ..... 133

Figure 3-10. (a) Diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO, (c) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour la montmorillonite MMT, le chitosan et les hybrides non séchés (ud) et séchés (d) ; (d) spectres FTIR de l'hybride séché hydraté (RH ambiant) et déshydraté (24h, 80°C); (e) concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-tests à 10 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) ; (f) structures schématiques de l'hybride non séché et séché... 136

Figure 3-11. (a) Schéma de la méthode appliquée pour déterminer le COD du chitosan libre en fonction du procédé de filtration, (b) COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L).....	138
Figure 3-12. (a) Schéma de la méthode appliquée pour déterminer la quantité de MO éliminée par taille de floccs, (b) et (c) isothermes de sorption de MO par de taille de floccs éliminés.....	139
Figure 3-13. (a) isothermes de sorption de MO en eau ultra-pure ou en eau d'Evian diluée par FeCl <sub>3</sub> , CS et l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (ud), (b) concentration en COD du chitosan libre (dose 10 mg-CS/L) de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (ud) en eau ultra-pure ou en Evian diluée .....	142
Figure 3-14. (a) diffractogrammes, (b) isothermes de sorption du MO, (c) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L), (d) concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-tests à 10 mg-MO/L (dose de réactif : 10 mg-CS/L) pour CS, les hybrides non séchés et séchés avec ou sans présence de calcium (80 mg/L) et (e) structures schématiques des hybrides non séché et séché avant et après mise en contact avec Ca <sup>2+</sup> .....	144

#### **PARTIE 4**

Figure 4-1. Abattements de la turbidité de l'eau brute en fonction des doses de traitement des différents réactifs pour les campagnes (a) d'Octobre 2018 avec (b) un changement d'échelle de la figure 4-1.a, (c) d'Avril 2019 avec (d) un changement d'échelle de la figure 4-1.c et (e) Mai 2020 avec (f) un changement d'échelle de la figure 4-1.e .....	152
Figure 4-2. Abattements de l'absorbance UV (254nm) de la Vienne en fonction des doses de traitement des différents réactifs pour les campagnes (a) d'Octobre 2018, (b) d'Avril 2019 et (c) Mai 2020 .....	153
Figure 4-3. Concentrations en carbone organique total après décantation de l'eau de la Vienne et des eaux traitées (doses de traitement : 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) pour les campagnes (a) d'Octobre 2018, (b) d'Avril 2019 et (c) Mai 2020.....	155
Figure 4-4. Schéma des méthodes expérimentales mises en place pour caractériser les MON éliminées lors du procédé de clarification.....	158
Figure 4-5. Matrices Excitation-Emission (MEE) de la matière organique dissoute de l'eau brute de la Vienne pour les campagnes de (a) 2019 et (b) 2020.....	159
Figure 4-6. Abattements des marqueurs de fluorescence de type (a et b) acides fulviques et (c et d) acides humiques pour les campagnes de prélèvements de 2019 et 2020 (coefficient de variation sur la mesure : 3% acides fulviques, 5% acides humiques) .....	160
Figure 4-7. Décomposition de la MEE de l'eau de la Vienne (2019 et 2020) selon le modèle PARAFAC en trois composantes .....	161
Figure 4-8. Abattement des trois composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Vienne Avril 2019).....	163
Figure 4-9. Abattement des trois composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Mai 2020) .....	164
Figure 4-10. Pour les différents réactifs, abattements des marqueurs de fluorescence des composés de type (a) acides fulviques AF, (b) acides humiques AH et (c) sous-produits microbiens SPM en fonction des différentes fractions de MOD (dose de traitement : 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L).....	168

Figure 4-11. Chromatogrammes obtenus par exclusion stérique sur les eaux brutes de la Vienne lors des campagnes 2019 (a) et 2020 (b), (c) détermination des 4 principales fractions de composés (chromatogrammes du graphique (a)).	171
Figure 4-12. Pourcentages d'abattement globaux (intégration de la totalité du chromatogramme par la méthode des trapèzes) sur les différentes longueurs d'ondes suivies en UV et fluorescence, obtenus avec chaque réactif testé, à deux doses de traitement	177
Figure 4-13. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 254nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b) FeCl <sub>3</sub> et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud).	184
Figure 4-14. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 235/350nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b) FeCl <sub>3</sub> et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud)	185
Figure 4-15. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 325/425nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b) FeCl <sub>3</sub> et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et hybrides (e) CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud)	186
Figure 4-16. Structures schématiques et globales indiquant, pour chaque réactif utilisé lors des essais en jar-tests aux doses optimales, les fractions de MOD éliminées ou réfractaires au traitement, déterminées lors des analyses par spectroscopie de fluorescence 3D, spectroscopie de fluorescence 3D et application de PARAFAC, fractionnement sur résines couplé à la spectroscopie de fluorescence 3D et SEC-UV-Fluo-COD.	190
Figure 4-17. Contribution des MOD résiduelles et du chitosan résiduel dans les concentrations en COD de l'eau brute et des eaux traitées avec une dose de réactif de (a) 5 mg-CS ou Fe/L et (b) 40 mg-CS ou Fe/L pour la campagne de 2019.	192
Figure 4-18. (a) abattement de la turbidité, (b) changement d'échelle de la figure 4-18.a, (c) abattement de l'absorbance UV (254nm) et (d) concentrations en COT après décantation de l'eau traitée après jar-tests à 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L pour les différents réactifs.	196
Figure 4-19. Matrices Excitation-Emission (MEE) de la matière organique dissoute de l'eau du Clain	198
Figure 4-20. Abattements des marqueurs de fluorescence des molécules de type (a) acides fulviques, (b) acides humiques, (c) sous-produits microbiens, (d) composés protéiques après traitement en jar-tests de l'eau du Clain	199
Figure 4-21. Décomposition de la MEE de l'eau du Clain (Mai 2020) selon le modèle PARAFAC en deux composantes	200
Figure 4-22. Abattement des deux composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Mai 2020)	201

Figure 4-23. Chromatogrammes obtenus par exclusion stérique sur les eaux brutes du Clain lors de la campagne 2020 .....	202
Figure 4-24. Pourcentages d'abattements globaux (intégration de la totalité du chromatogramme par la méthode des trapèzes) sur les différentes longueurs d'ondes suivies en UV et fluorescence, obtenus avec chaque réactif testé, à (a) 1 mg-MMT ou Fe ou CS/L) et (b) 20 mg-MMT ou Fe ou CS/L.....	206
Figure 4-25. Chromatogrammes obtenus lors de la campagne 2020 sur les eaux brutes du Clain et traitées par différents réactifs à la dose de 20 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde 254 nm (a) et 280 nm (b) pour l'UV et aux longueurs d'onde d'excitation/émission 235/350 nm (c), 280/350 nm (d), 250/440 nm (e) et 325/425 nm (f) pour la fluorescence. Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.....	209
Figure 4-26. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 254nm (colonne de gauche) et dans l'UV 280nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl <sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e et f). .....	213
Figure 4-27. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 235/350nm (colonne de gauche) et Fluorescence à 280/350nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl <sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e et f). .....	214
Figure 4-28. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 250/440nm (colonne de gauche) et Fluorescence à 325/425nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl <sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e et f). .....	215
Figure 4-29. Structures schématiques globales indiquant, pour chaque réactif utilisé lors des essais en jar-tests, les fractions de MOD éliminées ou réfractaires au traitement, déterminées lors des analyses par spectroscopie de fluorescence 3D, spectrofluorimétrie 3D et application de PARAFAC, SEC-UV-Fluo-COD .....	220
Figure 3-15. Diffractogrammes de trois hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (ud) (KCl 400) .....	256
Figure 3-16. Diffractogrammes (a) de trois hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (ud) préparés entre 2017 et 2020, (b) trois hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) préparés entre 2018-2020.....	257
Figure 3-17. (a) isothermes de sorption du MO par 4 hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (ud) (1 hybride = 1 isotherme), (b) isothermes de sorption du MO par l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (d) en trois bancs de jar-tests successifs (1 banc= 1 isotherme).....	258
Figure 3-18. (a) isothermes de sorption de MO de l'hybride CS/MMT (S) w=0,5 (ud) au cours du temps (de T=0 à T=22 jours), (b) isotherme de sorption moyenne au cours du temps (écart-type matérialisé par des barres), (c) diffractogrammes de CS/MMT (F) w=0,5 (ud) au cours du temps, (d) diffractogrammes des hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (ud) et CS/MMT (F) w=0,5 (d) lors de leur préparation et après 10 mois de vieillissement. ....	259

Figure 3-19. Séchage (60°C ou air libre), puis remise en suspension dans l'eau ultra-pure de l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (KCl1000) avec pour support : (a) un creuset en Téflon, (b) un creuset en porcelaine ; (c) isothermes de sorption de MO et (d) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) du chitosan CS et de l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (KCl1000) séché à l'air libre ou séché à l'étuve (60°C, 24h).....	260
Figure 3-20. (a) Isothermes de sorption de MO et (b) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) pour le chitosan (CS), l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 sous forme solide (poudre) ou après remise en suspension dans l'eau (CS/MMT(F) w=0,5 (d)) et le mélange mécanique CS+MMT utilisé sous forme solide (poudre) ou après mise en solution en eau ultra-pure .....	262
Figure 3-21. (a) à (h) isothermes de sorption de MO par de taille de floccs éliminés pour des hybrides préparés selon divers protocoles ((paramètres : ordre d'ajout des composés, nature du cation interfoliaire de MMT et procédé de séchage), (i) Concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-test à 10 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) pour l'ensemble des hybrides considérés....	265
Figure 4-30. Concentrations en carbone organique après décantation ou filtration de l'eau de la Vienne et des eaux traitées (doses de traitement : 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) pour les campagnes (a) et (c) d'Octobre 2018 et (b) et (d) de Mai 2020 .....	266
Figure 4-31. Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne 2019 après traitement par les divers réactifs.....	269
Figure 4-32. Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs.....	271
Figure 4-33. (a) Fractionnement sur résines de l'eau de la Vienne (campagne Mai 2020), (b) matrices MEE obtenues par l'analyse de l'échantillon initial et des filtrats au spectrofluorimètre 3D et (c) obtention des matrices MEE des fractions HPO et TPH de la MOD par soustraction des matrices obtenues en (b) et relevé des intensités de fluorescences des composés de types AH, AF et SPM ..	272
Figure 4-34. Matrices Excitation-Emission des fractions de la MOD de l'eau la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs et fractionnement sur résines .....	274
Figure 4-35. Matrice excitation-émission du chitosan dissous (dose : 50 mg-CS/L).....	275
Figure 4-36. Chromatogrammes obtenus lors des campagnes 2019 (gauche) et 2020 (droite) sur les eaux brutes de la Vienne et traitées par différents réactifs à la dose de 40 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde 254 nm (a et b) et 280 nm (c et d) pour l'UV et aux longueurs d'onde d'excitation/émission 235/350 nm (e et f) et 280/350 nm (g et h) pour la fluorescence. Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.....	278
Figure 4-37. Chromatogrammes de fluorescence obtenus lors des campagnes 2019 (gauche) et 2020 (droite) sur les eaux brutes de la Vienne et traitées par différents réactifs à la dose de 40 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde d'excitation/émission 250/440 nm (a et b) et 325/425 nm (c et d). Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.....	279
Figure 4-38. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 280nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose de 5 mg-Fe ou CS/L en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après	

traitement par les différents réactifs testés : (a et b)  $\text{FeCl}_3$  et CS , (c et d) hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud). ..... 280

Figure 4-39. Chromatogrammes obtenus en Fluorescence à 280/350nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés :  $\text{FeCl}_3$  et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (e). ..... 281

Figure 4-40. Chromatogrammes obtenus en fluorescence à 250/440nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés :  $\text{FeCl}_3$  et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (e). ..... 282

Figure 4-41. Matrices Excitation-Emission des eaux du Clain (Juin 2020) après traitement avec les divers réactifs ..... 284



# LISTE DES TABLEAUX

---

## PARTIE 1

Tableau 1-1. Références de qualité des eaux au robinet du consommateur pour les paramètres chimiques (Arrêté du 11/01/07) .....	28
Tableau 1-2. Résumé des méthodes d'interprétation des matrices MEE de spectroscopie de Fluorescence 3D (d'après Li et al, 2020) .....	48
Tableau 1-3. Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins (d'après Crini et al, 2009).....	54
Tableau 1-4. Ensemble des études et résultats portant sur la réactivité du chitosan et l'élimination de polluants en milieu aqueux .....	59
Tableau 1-5. Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation des principaux cations interfoliaires et espaces basaux de la montmorillonite saturée par ces cations à température ambiante, 1 bar, 35% RH (d'après Smith, 1977 et Ferrage et al, 2005).....	65
Tableau 1-6. Ensemble des études et résultats portant sur la réactivité de composites à base de chitosan et de montmorillonite et l'élimination de polluants en milieu aqueux.....	78

## PARTIE 2

Tableau 2-1. Mesures des volumes équivalents lors de la titration par NaOH du chitosan et calcul du Degré de Désacétylation (DD) d'après l'équation Eq. 1-1 donnée en Partie 1.II.1.c.ii.....	85
Tableau 2-2. Paramètres étudiés pour la préparation des hybrides chitosan-montmorillonite et nomenclature associée.....	86
Tableau 2-3. Ratios massiques w et %CEC étudiés lors de la préparation des hybrides .....	88
Tableau 2-4. Volumes et concentrations des solutions de KCl ajoutés dans les préparations d'hybrides en fonction du %CEC choisi. ....	89
Tableau 2-5. Compositions de l'eau minérale Evian (diluée et non diluée) et comparaison avec l'eau de la Vienne (données du laboratoire IC2MP obtenues par chromatographie ionique DIONEX ICS-3000, colonne de garde AG-19, colonne AS-19 et colonne CS-12) .....	93
Tableau 2-6 : synthèse des analyses réalisées lors des essais sur eau naturelle .....	111

## PARTIE 3

Tableau 3-1. Bandes FTIR caractéristiques du chitosan et MMT .....	115
Tableau 3-2. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	123
Tableau 3-3. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	125

Tableau 3-4. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	129
Tableau 3-5. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	133
Tableau 3-6. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	136
Tableau 3-7. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	140
Tableau 3-8. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	142
Tableau 3-9. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence.....	145
Tableau 3-10. Récapitulatif des paramètres physico-chimiques sélectionnés à l'issue de l'étude menée sur les hybrides en eaux modèles .....	146

#### **PARTIE 4**

Tableau 4-1. Paramètres globaux de l'eau de la Vienne pour trois campagnes de prélèvements.....	149
Tableau 4-2. Récapitulatif des réactivités des différents coagulants-floculants pour le traitement d'eau brute de la Vienne (2018-2020) et choix des doses optimales de traitement.....	156
Tableau 4-3. Positions des marqueurs de fluorescence de l'eau brute de la Vienne .....	159
Tableau 4-4. Principales informations de la sous-partie I.3.a.i .....	160
Tableau 4-5. Principales informations de la sous-partie I.3.a.ii .....	165
Tableau 4-6. Indices de fluorescence des marqueurs AH et AF des matrices MEE des divers échantillons obtenus au cours du fractionnement de l'eau brute de la Vienne (Mai 2020).....	165
Tableau 4-7. Composition de l'eau brute de la Vienne (Mai 2020) (spectroscopie de fluorescence 3D) .....	166
Tableau 4-8. Indices de fluorescence des marqueurs de la MOD dans l'eau brute de la Vienne (Mai 2020).....	166
Tableau 4-9. Principales informations de la sous-partie I.3.b .....	169
Tableau 4-10 : caractérisation des MON dans les eaux brutes de la Vienne sur les campagnes 2019 et 2020 par différents ratios UV/COD ou Fluorescence/COD .....	172
Tableau 4-11. Occurrence et abondance relative (incertitude $\pm 5\%$ ) des principaux pics et épaulements identifiés dans les eaux brutes de la Vienne lors des campagnes 2019 et 2020, pour chacune des longueurs d'ondes suivies au cours des analyses par chromatographie à exclusion stérique .....	173
Tableau 4-12. Principales informations de la sous-partie I.3.c.i .....	175
Tableau 4-13. Principales informations de la sous-partie I.3.c.ii .....	179

Tableaux 4-14. Principaux pourcentages d'abattements des groupes constitutifs de la MON calculés à partir de l'algorithme de déconvolution et des chromatogrammes de la Figure 4-36 en Annexe 4-7 (dose de traitement : 40 mg-Fe ou CS/L) .....	180
Tableau 4-15. Pourcentages des abattements des composés constitutifs de la MOD en fonction de leurs poids molécules par les divers réactifs utilisés lors du procédé de clarification de la Vienne (2019 et 2020).....	182
Tableau 4-16. Principales informations de la sous-partie I.3.c.iii.....	188
Tableau 4-17. Paramètres globaux de l'eau du Clain .....	194
Tableau 4-18. Comparaison des pourcentages minimaux des doses de traitement qui se retrouvent sous forme de chitosan résiduel après traitement pour la Vienne (Mai 2020) et le Clain (dose de réactif : 40 mg-CS/L) .....	197
Tableau 4-19. Positions des marqueurs de fluorescence de l'eau du Clain .....	198
Tableau 4-20. Caractérisation des MON dans les eaux brutes du Clain sur la campagne 2020 par différents ratios UV/COD ou Fluorescence/COD et pourcentage d'écart par rapport à la moyenne des ratios de la Vienne.....	203
Tableau 4-21. Occurrence et abondance relative (incertitude $\pm 5\%$ ) des principaux pics et épaulements identifiés dans les eaux brutes du Clain lors de la campagne 2020, pour chacune des longueurs d'ondes suivies au cours des analyses par chromatographie à exclusion stérique .....	205
Tableau 4-22. Principales informations de la sous-partie II.3.b.ii .....	211
Tableau 4-23. Synthèse des informations obtenues par chromatographie à exclusion stérique sur la sélectivité, les performances, les avantages et inconvénients des différents réactifs .....	217

#### **ANNEXES PARTIE 4**

Tableau 4-24. Indices de fluorescence des marqueurs AF et SPM dans une solution de chitosan à 50 mg-CS/L .....	275
Tableau 4-25. Pour les différents réactifs, abattements des marqueurs de fluorescence pour les différentes fractions de MOD (dose de traitement : 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) (campagne de Mai 2020).....	276

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les Eaux Destinées à la Consommation Humaines (EDCH) sont réglementées par le Code de la Santé publique et prennent appui sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé. En France, les filières de production d'eau potable classiques se composent de plusieurs étapes de traitement successives qui sont, généralement, le dégrillage, la coagulation-floculation, la filtration et la désinfection. Le procédé de coagulation-floculation est une étape majeure dans l'élimination des contaminants dissous contenus dans les eaux brutes mais génère une importante quantité de déchets. En 2015, l'Association Française de Normalisation (AFNOR) estime à 200 000 tonnes de matière sèche par an les quantités de boues produites par les filières de traitement d'eau potable. Ces boues sont peu valorisables car majoritairement constituées des réactifs non-biodégradables utilisés lors du procédé de coagulation-floculation, à savoir les sels de fer et d'aluminium. Par ailleurs, les sels d'aluminium sont suspectés depuis plusieurs années de participer au développement de la maladie d'Alzheimer et l'emploi des sels métalliques comme réactifs présente plusieurs désagréments pour les exploitants malgré leur efficacité (régulation de pH, variation de la minéralisation dans les eaux) (Tomljenovic *et al*, 2011).

Pour pallier ces inconvénients et dans une optique de recherche dirigée vers le Développement Durable, les biopolymères comme le chitosan ont été étudiés pour servir d'adjuvants de floculation en complément des sels métalliques et sont de plus en plus optimisés pour, à terme, remplacer entièrement les réactifs inorganiques. En effet, utilisés seuls et sans modification, ces biopolymères ont une faible capacité d'élimination des Matières Organiques Dissoutes (MOD) contenues dans les eaux brutes. La présence de MOD dans les eaux en sortie du procédé de coagulation-floculation peut entraîner divers désagréments pour la filière de traitement : goût, couleur, dégradation des installations et dysfonctionnement des procédés en aval de cette étape. Par ailleurs, le biopolymère resté inactif va enrichir les eaux traitées en carbone organique dissous et peut ainsi être à l'origine d'un colmatage des filtres ou devenir précurseur de sous-produits toxiques de désinfection. Ces dernières années, il y a donc eu un intérêt grandissant pour la modification des biopolymères floculant afin d'améliorer leurs performances d'élimination des MOD et de développer des alternatives viables aux sels métalliques. L'une de ces alternatives consiste à combiner les propriétés floculantes des biopolymères avec les capacités de sorption des argiles pour les cations afin de former des composites organo-argileux lestés.

Cette thèse s'articule autour du développement de composites organo-argileux à partir du chitosan, un biopolymère issu des déchets de l'agriculture maritime, et d'une argile naturellement abondante, la Montmorillonite. L'objectif est de pouvoir appliquer les hybrides chitosan-montmorillonite en tant que réactifs dans le traitement par coagulation-floculation d'eaux naturelles utilisées comme ressources pour la production d'eau potable, comme les rivières de la Vienne et du Clain (86).

Le présent manuscrit est composé de quatre parties :

La **Partie 1** fait la synthèse des connaissances bibliographiques sur le fonctionnement des filières de production d'eau potable en se penchant, notamment, sur l'étape de la coagulation-floculation et la caractérisation des MOD. La Partie 1 se focalise ensuite sur la préparation et la caractérisation des composites polymère-argile. Enfin, les recherches menées sur les performances des hybrides chitosan-argile, employés comme réactifs lors du procédé de coagulation-floculation en traitement de l'eau, sont abordés à la fin de cette partie.

La **Partie 2** présente la méthodologie de travail qui a été appliquée au cours des trois ans de recherche. Elle regroupe l'ensemble du matériel, des techniques et des procédures d'analyse qui ont été utilisées pour les travaux de ce manuscrit.

La **Partie 3** s'attache à mettre en parallèle deux axes de recherche afin d'établir une relation structure-réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite. Le premier axe de recherche est focalisé sur la préparation des hybrides et leur caractérisation au travers de plusieurs techniques d'analyse afin de déterminer l'influence de divers paramètres physico-chimiques (ordre d'ajout des réactifs, poids moléculaire du polymère, procédé de séchage, etc.) sur leurs structures. Le deuxième axe de recherche est focalisé sur la réactivité des hybrides formulés vis-à-vis d'un composé organique modèle des MOD hydrophiles, le Methyl Orange. Le suivi des performances des hybrides sur l'abatement du polluant dans des eaux modèles de composition variable et le suivi des teneurs en chitosan résiduel ont également permis de déterminer la stabilité des réactifs.

La **Partie 4** confronte les résultats obtenus dans la Partie 3 avec la réalité de la complexité de deux eaux naturelles : la Vienne et le Clain (86). Les hybrides optimisés et sélectionnés suite aux essais en eaux modèles ont été utilisés lors d'essais de coagulation-floculation sur deux eaux de rivières prélevées directement dans le milieu naturel pour déterminer leur réactivité vis-à-vis des MOD. Leurs performances et leurs sélectivités ont été étudiées à travers plusieurs techniques de caractérisation et de quantification, puis comparées à celles du chlorure ferrique et des précurseurs (chitosan, montmorillonite). La stabilité des hybrides dans ces matrices complexes a ensuite été établie par le suivi du chitosan résiduel. Cette partie met ainsi en avant les relations existantes entre la structure, la réactivité, la sélectivité et la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite et permet de définir les limites actuelles de ces nouveaux réactifs pour une potentielle application en filière de production d'eau potable.

## **PARTIE 1**

---

# **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

La potabilisation de l'eau a pour objectif d'offrir aux consommateurs une eau sans risque pour la santé et présentant des qualités organoleptiques satisfaisantes. Pour cela, les filières de traitement sont conçues afin d'éliminer les matières en suspension et les substances responsables de la coloration et du trouble de l'eau, ainsi que des goûts et odeurs. Elles éliminent également les microorganismes pathogènes qui présentent un risque à court terme et les composés chimiques (pesticides, par exemple) qui peuvent être dangereux pour la santé sur le long terme. Ces filières ont largement évolué au fil des années et s'adaptent à l'environnement et à la qualité de l'eau qu'elles doivent traiter. Les procédés sont en perpétuelle évolution, notamment avec la prise de conscience environnementale des impacts générés par les activités humaines, dont le traitement des eaux. Suite à l'acquisition de nouvelles connaissances sur l'occurrence et la toxicité de molécules d'origine anthropique (polluants "émergents" tels que les résidus pharmaceutiques contaminant les ressources utilisées ou encore sous-produits générés ou relargués au cours du traitement ou de la distribution de l'eau), cette prise de conscience a été permise grâce aux récentes évolutions technologiques en matière de dosage et d'identification de composés à l'état de traces et d'ultra-traces. Les Eaux Destinées à la Consommation Humaine (EDCH) font l'objet de dispositifs très réglementés par le Code de la Santé Publique et qui s'appuient sur les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé.

## I. Filières de production d'eau potable

La conception des filières de production d'eau potable est soumise aux contraintes réglementaires qui fixent les objectifs à atteindre en matière de qualité de l'eau traitée mais également les limites de qualité des ressources en eau utilisables. Elle est aussi dépendante des variations de la qualité de l'eau brute, des contraintes imposées par le choix du site retenu pour l'implantation des installations, des attentes qualitatives et quantitatives des maîtres d'ouvrage (collectivités territoriales, dont relève la compétence "production d'eau potable") et des abonnés (consommateurs) vis-à-vis de l'eau produite, mais aussi des compétences des constructeurs et retours d'expérience des exploitants.

### I.1. Ressources en eau et filières de traitement

Chaque filière est conçue en fonction de la ressource exploitée et dépend donc : de l'origine de l'eau (souterraine ou superficielle), des paramètres physico-chimiques qui la caractérisent (pH, turbidité, minéraux, etc), des paramètres microbiologiques (virus, bactéries, etc), des conditions de prélèvements (saison, pics de pollution, etc) ainsi que des activités humaines à proximité (agriculture et pesticides, industries et rejets de solvants, d'hydrocarbures, villes et villages avec des rejets domestiques) (Portail CNRS Sagascience).

Il existe deux origines différentes de ressources pour les eaux destinées à la consommation humaine (Ministère de la Santé, 2005). Elles peuvent être :

- Souterraines : c'est-à-dire provenant de nappes phréatiques
- Superficielles : c'est-à-dire provenant de lacs, d'étangs, de rivières.

Chaque ressource dispose de ses propres caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques qui vont conditionner les procédés de la filière.



Les eaux souterraines sont généralement de bonne qualité car elles sont souvent issues de nappes profondes et protégées du fait du rôle épuratoire des sols. Par conséquent, elles ne nécessitent, dans ce cas, que peu de traitement et une simple étape de désinfection (chlore, dioxyde de chlore ou une combinaison UV + chloration) peut suffire à la mise en distribution de l'eau. En France, les eaux de surface représentent 30% des volumes prélevés dans les ressources en eau et nécessitent un traitement plus poussé que les eaux souterraines de par leur exposition à l'environnement et aux pollutions d'origine anthropique. En effet, les eaux de surface peuvent contenir un large panel de substances organiques et inorganiques, ainsi que de microorganismes. Ces différents composants sont catégorisés et règlementés en fonction de leur rôle et de leurs potentiels impacts sur la santé et sur les propriétés organoleptiques de l'eau, qui peuvent faire l'objet de plaintes des consommateurs (goûts, odeurs, couleur).

### I.2. Réglementation

Les Eaux Destinées à la Consommation Humaine (EDCH) font l'objet d'une réglementation issue de la directive européenne 98/83 du 03/11/1998 transposée en Droit français par les articles L.1321-1 et suivants et R.1321-1 et suivants du Code de la Santé Publique, et mise en application par l'Arrêté du 11 Janvier 2007. Cet Arrêté décrit notamment les limites et les références de qualité de l'eau potable vis-à-vis d'un ensemble de paramètres microbiologiques et physico-chimiques. Les références de qualité déterminent des valeurs seuils pour lesquelles il n'y a pas de risque sur la santé mais qui indiquent un dysfonctionnement de la filière de traitement tandis que les limites déterminent les seuils présentant des risques pour la santé humaine.

*Tableau 1-1. Références de qualité des eaux au robinet du consommateur pour les paramètres chimiques (Arrêté du 11/01/07)*

Aluminium total : 200µg/L	Conductivité : 200-1100 µS/cm (25°C)	pH : 6,5-9
Carbone (COT) : 2 mg/L	Température : 25°C	Turbidité : 2 NFU* (2 NTU)

\*1 NFU=1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) si la turbidité est entre 10-20 NFU (Nephelometric Formazine Unit), 1 NFU= 0,6 NTU si la turbidité >20 NFU.

### I.3. Etapes principales d'une filière de production d'eau potable

Une filière de production d'eau potable se compose de plusieurs étapes, chacune répondant à un ou des objectifs précis en matière d'abattement des contaminants ou de correction de la composition de l'eau. Dans le domaine de la potabilisation des eaux, le concept d'approche "multi-barrières" s'applique, c'est-à-dire que c'est la combinaison des procédés utilisés, qui, chacun en contribuant à l'élimination d'une partie des contaminants physico-chimiques et microbiologiques, assure une minimisation des risques pour la santé des consommateurs et une sécurisation de l'alimentation en eau potable. Ce concept implique également une inter-dépendance des procédés, ce qui signifie que les performances des étapes situées en aval sont directement liées au bon fonctionnement des étapes localisées en amont. La Figure 1-1 présente une représentation schématique d'une filière "classique" de potabilisation des eaux superficielles, dans laquelle la clarification, qui couple les étapes de coagulation-floculation-décantation-filtration, occupe une place prépondérante

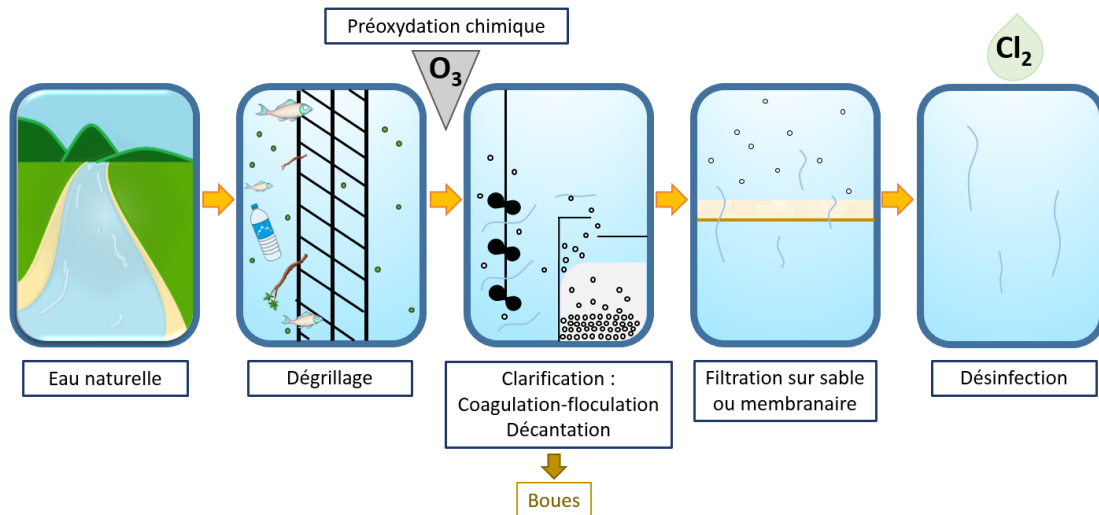


Figure 1-1. Schéma d'une filière classique de production d'eau potable à partir d'eau superficielle

### 1.3.a) Dégrillage et tamisage

Le dégrillage est le premier poste de traitement de l'eau naturelle acheminée jusqu'à la filière de production d'eau potable et a pour objectif de retenir les objets volumineux sur des grilles. En effet, la présence de matières volumineuses dans les unités de l'installation amène un risque de dysfonctionnement des ouvrages, de bouchage des tuyauteries et de diminution de l'efficacité des traitements de l'eau et des boues. L'opération de dégrillage peut se composer d'une succession de grilles dont les espacements entre les barreaux est décroissant (de 40 mm jusqu'à 6 mm). Les mailles les plus fines sont utilisées lors du procédé de tamisage pour retenir les plus petits éléments (6 à 0,5 mm) (Boeglin, 2002).

### 1.3.b) La préoxydation chimique

Cette étape (facultative) a plusieurs objectifs : diminuer, voire éliminer, le goût de l'eau brute, ses odeurs, sa couleur, d'éviter le développement algal dans les ouvrages mais aussi d'oxyder les composés minéraux comme le fer, le manganèse ou les nitrites. Certaines matières organiques dissoutes (MOD) pourront également subir une oxydation partielle (ASTEE, 2006).

En fonction de la qualité de l'eau brute, de ses paramètres et des objectifs que la filière souhaite atteindre, l'oxydant pourra être soit de l'ozone, soit du permanganate de potassium ou encore du dioxyde de chlore. Pour ce dernier oxydant, sa sélection se fera en fonction de la teneur en chlorite qui pourra être potentiellement formée et dont il est impératif de ne pas dépasser une certaine concentration.

La préoxydation chimique n'est pas une étape obligatoire mais elle peut, dans certains cas, améliorer les performances de la clarification (Zhao *et al*, 2013). En effet, après oxydation, les matières

organiques ont tendance à former des colloïdes déstabilisés qui sont l'une des cibles des coagulants-floculants lors de la clarification.

### I.3.c) La clarification

L'objectif de l'étape de clarification est d'éliminer les matières en suspension, les colloïdes et une partie des Matières Organiques Dissoutes (MOD). Lors de l'opération, une partie des micro-organismes est également physiquement piégée, en particulier les protozoaires, dont les formes sporulées (*Cryptosporidium parvum*) ou enkystées (*Giardia lamblia*) sont particulièrement résistantes à l'oxydation et à la désinfection. Cette barrière physique est donc essentielle pour assurer une bonne qualité microbiologique de l'eau, avec des performances d'abattement de l'ordre de  $3 \log_{10}$  sur les bactéries et protozoaires. Cette efficacité est garantie par le suivi de la mesure de la turbidité, qui doit être inférieure à 0,5 NTU en sortie de filtre à sable (ASTEE, 2006).

La clarification de l'eau débute par l'ajout d'un agent coagulant qui vient neutraliser les charges des colloïdes afin qu'ils s'agglomèrent pour former un agrégat ou un floc, selon les auteurs. A son tour, le floc va fixer des substances dissoutes contenues dans l'eau par divers mécanismes et augmenter de volume. Par ailleurs, l'agitation mise en place dans le procédé, favorise la collision entre les floccs afin que ceux-ci forment des agrégats. Par ce procédé, les colloïdes et matières en suspension dont les caractéristiques, en termes de dimensions et de masse volumique, ne leur permettaient pas de décanter sous l'effet de la pesanteur dans un laps de temps compatible avec les exigences de la production industrielle d'eau potable (quelques heures), vont pouvoir être éliminés sous le poids d'un floc ou d'un agrégat plus volumineux. La coagulation et la floculation sont des phénomènes physico-chimiques (Tebutt, 1983; Matilainen *et al*, 2010; Lee *et al*, 2014).

Après l'étape de coagulation-floculation, deux procédés physiques sont possibles : la flottation et la décantation. La flottation consiste à envoyer de l'air sous forme de microbulles dans le milieu pour favoriser la remontée en surface des floccs formés. Ce procédé est particulièrement utilisé dans le cas des eaux riches en algues (lacs, barrages). Cependant, le procédé le plus répandu est la décantation, consistant à laisser les floccs rejoindre le fond du bassin sous l'effet de leur poids. La coagulation-floculation-décantation est un procédé primordial dans le traitement de l'eau puisqu'il permet d'éliminer 99% des matières en suspension et plus de 90% de la turbidité.

Après flottation ou décantation, l'eau subit une filtration physique, généralement sur un lit de sable qui peut être monocouche ou bicouche (deux tailles de grains successives pour améliorer la filtration). Cette étape permet d'éliminer les floccs de petits volumes et d'obtenir une eau avec une turbidité inférieure à 1 NFU (Nephelometric Formazine Unit). Cependant, pour les eaux brutes dont la turbidité est basse (inférieure à 5 NFU), il est possible de s'affranchir de la décantation et de n'ajouter qu'un coagulant-floculant avant d'effectuer une filtration sur lit de sable. L'efficacité du procédé dépend des caractéristiques du filtre (porosité, diamètre des pores, taille et forme des grains), du fluide qui s'écoule (viscosité, densité, débit) et des floccs (taille, forme, densité, concentration) (Leclerc, 1981, 1997 ; Mériguet, 1997).

### I.3.d) La désinfection

L'étape finale de la filière de traitement classique d'eau potable est la désinfection. Elle garantit une eau propre à la consommation et sans risque microbiologique. Le chlore et le dioxyde de chlore sont les désinfectants les plus communément utilisés, du fait de leur pouvoir rémanent (pouvoir désinfectant dans le réseau de distribution). Ils peuvent être précédés d'une inactivation finale des microorganismes restants par oxydation chimique ( $O_3$ ) et/ou par rayonnement UV. Le désinfectant doit être particulièrement optimisé et les étapes précédentes efficaces car en présence de chlore, les MOD forment des sous-produits particulièrement toxiques, comme les trihalométhanes (THM) (Gallard *et al*, 2002; Doré, 1989). L'efficacité de la désinfection finale est principalement conditionnée par le temps de contact et le taux de traitement appliqué. En France, afin de limiter la formation de sous-produits de désinfection, l'objectif de chloration pour inactiver les bactéries et virus pathogènes en usine de potabilisation (sans UV,  $O_3$  ni filtration membranaire) se situe autour de 0,5 mg-Cl<sub>2</sub>/L en chlore libre sur une eau dont le pH est inférieur à 8 et la turbidité à 0,5 NTU avec un temps de contact de 30 minutes. Bien qu'il n'existe pas de norme sur la teneur en chlore libre des eaux potables dans la réglementation, des préconisations consécutives à la mise en œuvre du plan Vigipirate ont toutefois été émises (Circulaire DGS/SD7A n°2003-524/DE/19-03), avec un résiduel en chlore libre de 0,3 mg-Cl<sub>2</sub>/L en sortie d'usine de potabilisation et 0,1 mg-Cl<sub>2</sub>/L en tout point du réseau.

## I.4. Procédé de coagulation-floculation

### I.4.a) Matières en suspension et colloïdes

Dans les eaux à traiter par coagulation-floculation, trois types de matière peuvent coexister : les matières en suspension, les colloïdes et les matières dissoutes. Ces trois états se distinguent notamment par leurs dimensions. Avec un diamètre supérieur à 0,45  $\mu\text{m}$ , les matières en suspension ont la capacité de sédimenter tandis que les colloïdes (tailles comprises entre 1nm et 1 $\mu\text{m}$ ) et les matières dissoutes (tailles inférieures à 1nm) ont un temps de sédimentation naturel très élevé (ASTEE, 2006) (Figure 1-2).

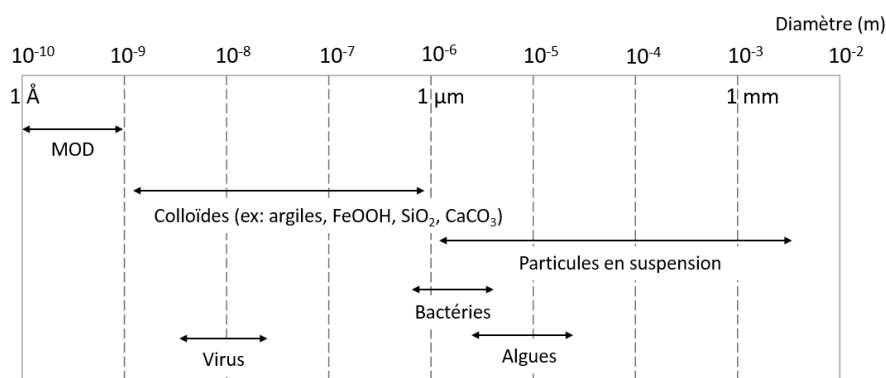


Figure 1-2. Classification des particules présentes dans les eaux naturelles en fonction de leur diamètre (Rodier *et al*, 2016)

Les particules colloïdales, de nature organique et/ou minérale, sont des particules dont les charges de surface sont à l'origine de répulsions électrostatiques entre elles. Ceci crée un système stable à l'origine de la turbidité des eaux (Nemerow, 2007; Yang *et al*, 2016). Les charges en surface des colloïdes sont fortement dépendantes du pH du milieu. Dans le cas d'eaux naturelles à pH neutre ou légèrement acide, les colloïdes organiques sont généralement chargés négativement tandis que certains colloïdes inorganiques, de type oxydes métalliques ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), peuvent être chargés positivement (Gregory, 2005).

La structure des colloïdes est expliquée par le modèle de la double couche (dit de Stern-Gouy-Chapman), qui renseigne sur la distribution des contre-ions présents dans l'environnement du colloïde (Figure 1-3). La particule colloïdale est entourée d'une première couche, dite de Stern ou liée, formée d'ions neutralisant sa charge en surface. Elle est considérée comme étant rigide et fixe, avec une épaisseur de l'ordre du rayon d'un contre-ion hydraté. Autour de cette première couche s'établit des forces d'attraction entre la surface chargée du colloïde et les contre-ions contenus dans la solution mais également des forces de répulsion entre la couche de Stern et les contre-ions additionnels. De cet équilibre, résulte une couche diffuse dite de Gouy-Chapman. Cette couche possède donc une concentration en contre-ions qui décroît avec la distance depuis la surface de la particule jusqu'à atteindre une concentration à l'équilibre dans la solution, résultant en un potentiel électrique nul (Elimelech *et al*, 1995; Yang *et al*, 2016). Dans le même temps, les co-ions, qui sont les ions de même charge que celle à la surface du colloïde, ont leur concentration qui augmente avec la distance jusqu'à atteindre un équilibre suite aux forces de répulsion qui s'exercent entre eux et la particule chargée. La couche de Stern et la couche de Gouy-Chapman forment ainsi la double couche du modèle dont l'épaisseur est dépendante du type d'ions présents dans la solution et de la force ionique. La neutralisation par la double couche de la charge en surface du colloïde est à l'origine d'un potentiel électrocinétique entre la surface de la particule et tout point situé dans la solution qui s'exprime en millivolts (mV). Le potentiel de surface décroît exponentiellement dans la double couche jusqu'à être nul. Au plan de cisaillement, le potentiel de surface est appelé le potentiel-zêta (Yang *et al*, 2016; Elimelech *et al*, 1995).

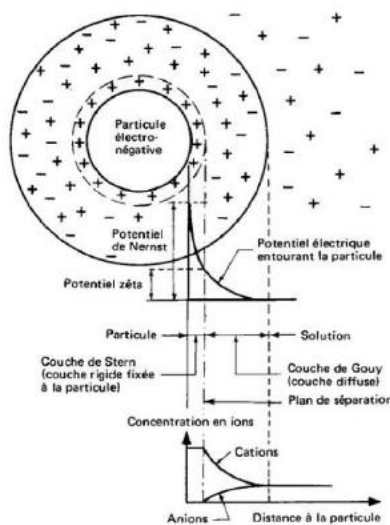


Figure 1-3. Modèle de Stern-Gouy-Chapman, arrangement ionique en double couche et évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface du colloïde (Elimelech *et al*, 1995)

Pour comprendre l'origine de la stabilité des colloïdes ou leur propension à former des agglomérats, quatre auteurs ont mis au point la théorie DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek) basée sur l'équilibre entre des forces opposées (Everett, 1988 ; Hunter, 1990). Ils ont ainsi décrit le potentiel d'interaction total entre deux particules comme étant la résultante des forces de London – van der Waals et des forces de répulsion électrostatiques de la double couche (Everett, 1988 ; O'Melia, 2006 ; Gregory, 2005) (Figure 1-4.a). En effet, lorsque deux colloïdes sont à proximité, les charges de la double couche engendrent des forces de répulsions électrostatiques dont l'énergie croît à mesure que les deux particules se rapprochent sous l'effet du mouvement brownien ou de l'agitation mécanique. L'attraction de van der Waals résulte de la somme de chaque force d'attraction exercée par le premier colloïde vis-à-vis du second colloïde (interactions dipôle-dipôle). Ainsi, en faisant la somme de ces interactions, il est possible de déterminer l'énergie totale d'interaction (« net energy ») de la particule en fonction de la distance entre deux colloïdes. Le point maximum d'énergie répulsive est appelé la barrière d'énergie. Plus ce point sera haut en énergie, plus le système sera considéré comme étant stable.

Les mécanismes de coagulation-floculation sont ainsi expliqués par les interactions de la théorie DLVO. Lors de la coagulation par neutralisation de charge, le potentiel-zêta va diminuer et peut devenir nul, l'énergie de répulsion électrostatique tend alors vers zéro ce qui permet aux colloïdes de se rapprocher. L'énergie totale est attractive ; c'est le minimum primaire où la formation d'agrégats sous l'effet des interactions de van der Waals est irréversible (Figure 1-4.b). Si ces agrégats ont une taille suffisante pour sédimenter, alors le sédiment sera dense et de faible hauteur. Lors de la floculation, il existe un minimum secondaire correspondant à une attraction faible, ce qui indique qu'il y a une formation réversible d'agrégats, pouvant être cassés par agitation. Dans ce cas, les agrégats formeront une couche de sédiment peu compacte et de hauteur plus élevée (Dukhin & Goetz, 2017).

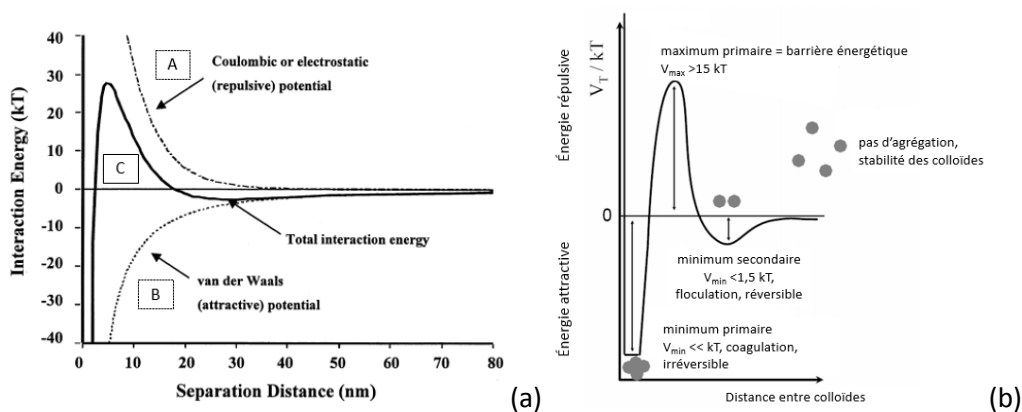


Figure 1-4. (a) Energies des forces de répulsion (A) et des forces de van der Waals (B) en fonction de la distance entre deux colloïdes aboutissant à la somme des deux énergies (C) (Adair et al, 2001), (b) interactions DLVO et coagulation-floculation (adapté de Dukhin & Goetz, 2017)

Pour diminuer cette barrière d'énergie et ainsi passer dans la zone où les forces d'attraction sont prédominantes sur les forces de répulsion, conduisant à la collision et l'agglomération des deux colloïdes, il est possible d'agir sur plusieurs facteurs. En modifiant la force ionique de la solution, le pH ou en ajoutant des réactifs pouvant affecter la charge de surface du colloïde, il est possible de diminuer le potentiel-zêta. Ainsi, les forces d'attraction deviennent prédominantes et les colloïdes

peuvent s'agréger. L'influence du pH et la dose de réactif sur le potentiel-zêta a, par exemple, été démontrée par Billuri *et al.* (2014) dans une étude visant à éliminer des micro-algues (*Chlorella protothecoides* et *Nannochloropsis salina*) lors du traitement d'eaux de surface par différents réactifs : des biopolymères cationiques (chitosan et amidon) et un polymère cationique synthétique (Polydiallyldiméthylammonium ou pDADMAC) (Figure 1-5). Si les cellules des micro-algues restent chargées négativement quel que soit le pH (● en Figure 1-5), en présence de chitosan le potentiel-zêta devient nul à pH=5 du fait des groupements amines protonés du polymère ( $pK_a \approx 6,3-6,5$ ). Les macromolécules de chitosan sont ainsi capables de neutraliser les charges en surface des micro-algues, ce qui entraîne une agrégation des micro-algues (Figure 1-5.a). En théorie, l'obtention d'un potentiel-zêta nul en fonction de la dose de réactif permet d'obtenir, selon des conditions fixées, la dose la plus optimale pour éliminer le polluant, évitant ainsi un sous-dosage qui ne suffirait pas à déstabiliser les particules en suspension et un surdosage qui favoriserait la re-stabilisation des particules par effets de répulsions entre les charges positives des chaînes polymériques (Figure 1-5.b). Dans la pratique, de nombreux mécanismes entrent en jeu dans la détermination de la dose optimale de traitement pour obtenir le meilleur abattement des polluants.

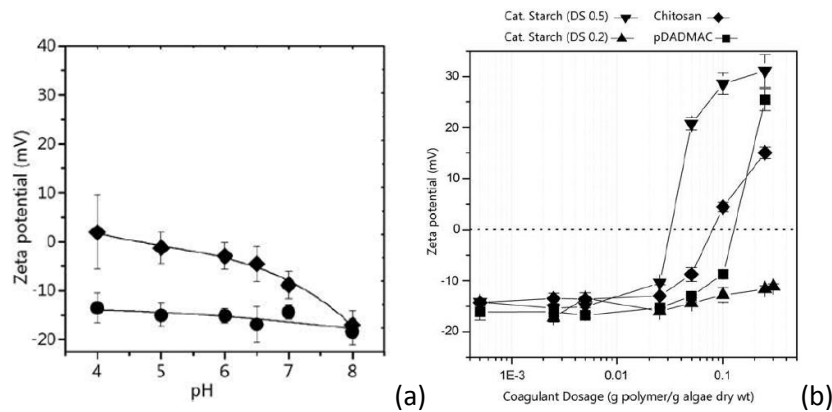


Figure 1-5. (a) Potentiel-zêta des agrégats de *C. protothecoides* formés par coagulation-floculation avec le chitosan pour une dose de traitement de 0,075g-CS/g-algues en fonction du pH (◆). Potentiel-zêta de référence pour *C. protothecoides* en l'absence de réactif (●); (b) Potentiel-zêta de *C. protothecoides* à pH=6,0 en fonction de la dose de réactif (Billuri *et al.*, 2014)

#### 1.4.b) Mécanisme de coagulation

Dans l'industrie du traitement des eaux, les coagulants-floculants privilégiés sont les sels métalliques hydrolysables (SMH). Les plus répandus sont les chlorures ou sulfates de fer ( $Fe^{3+}$ ) et d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) de par leur réactivité bien connue, leur faible coût et leur efficacité. Une fois en solution, les sels métalliques se dissocient sous forme trivalente et forment des liaisons avec les molécules d'eau environnantes. Un proton  $H^+$  est libéré tandis que l'ion métallique forme des complexes et/ou précipités d'hydroxydes métalliques par association avec les ions hydroxydes. L'hydrolyse et les espèces formées par la suite dépendent du pH du milieu et de la concentration en SMH mise en jeu (Figure 1-6). Par ailleurs, la libération d'ion  $H^+$  provoque une forte baisse du pH et une consommation de l'alcalinité du milieu.

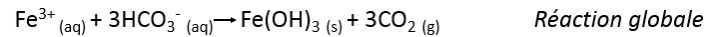
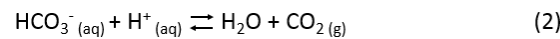
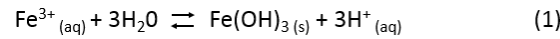


Figure 1-6. Mécanisme simplifié de la formation du précipité d'hydroxyde de fer par hydrolyse et réaction avec les ions bicarbonates

Le mécanisme de coagulation se fait par neutralisation de charges de surface des particules en suspension par les différentes espèces présentes dans les conditions données. Ces espèces peuvent également former des ligands entre les particules. A pH proche de la neutralité, il peut y avoir formation d'espèces précipitées sous forme d'hydroxydes métalliques, formant des floccs et favorisant l'élimination des matières en suspension et dissoutes à la fois par adsorption et par piégeage physique (Lefebvre *et al*, 1990 ; Singly & Black, 1967 ; Stumm & Lee, 1960) (Figure 1-7).

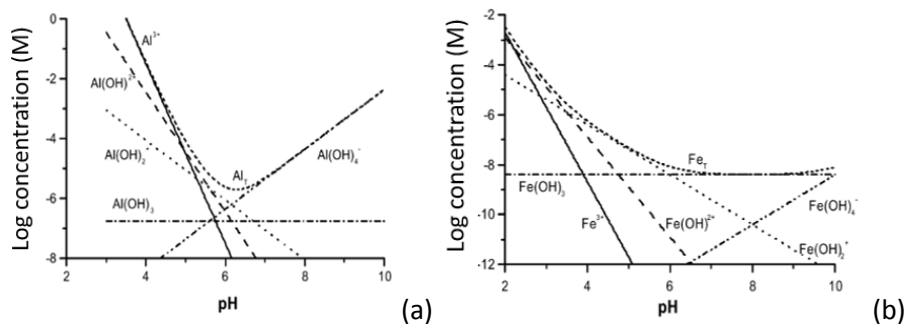


Figure 1-7. Concentration des espèces issues de l'hydrolyse de l'aluminium (a) et du fer (b) en fonction du pH de la solution à 25°C (Duan *et al*, 2003; adapté des recherches de Stumm & Lee, 1960)

Les polymères sont aussi utilisés en traitement de l'eau (potable ou usée) pour le procédé de coagulation-floculation mais principalement en tant qu'adjuvants pour les sels métalliques. L'action coagulante (ou floculante, en fonction des auteurs) des polymères repose sur deux principaux critères : la charge des groupements fonctionnels portés par les chaînes de polymères et la conformation des macromolécules de polymères en solution. Ces deux paramètres sont dépendants du pH de la solution et la conformation des chaînes est également liée au poids moléculaire du polymère et à la distribution des groupements chargés le long de la chaîne.

Les polymères utilisés peuvent être biosourcés ou de synthèse et avoir divers mécanismes d'action cumulables (Figure 1-8). La neutralisation de charges simples repose sur le même principe que décrit en 1.3.a et met en jeu le modèle de la double-couche et la théorie DLVO décrits précédemment. Ce mécanisme requiert une dose optimale de réactif pour laquelle le potentiel-zêta devient proche de zéro. Dans le cas d'une neutralisation de charge par « patching », le polymère (de faible poids moléculaire) s'adsorbe rapidement sur une partie des sites de surface des particules. Ceci conduit à des zones hétérogènes en densité de charges positives et négatives qui vont favoriser les interactions électrostatiques attractives entre particules et à leur agrégation. De ce fait, la dose optimale de coagulant ne correspond pas à un potentiel-zêta nul. Dans le cas de polymères de hauts poids moléculaires, et donc de chaînes longues, les macromolécules peuvent s'adsorber à la surface de



plusieurs colloïdes. Les pontages ainsi créés favorisent la formation de floccs de plus grands volumes. La conformation des macromolécules dans le milieu est un paramètre primordial pour ce mécanisme, le pontage étant favorisé par des chaînes étendues et linéaires plutôt que sous la forme de « pelotes statistiques ». Enfin, les floccs formés selon les mécanismes décrits précédemment peuvent physiquement retenir les colloïdes présents dans le milieu grâce au système de mailles créé lors de sa formation (Yang *et al*, 2016; Sharma *et al*, 2006).

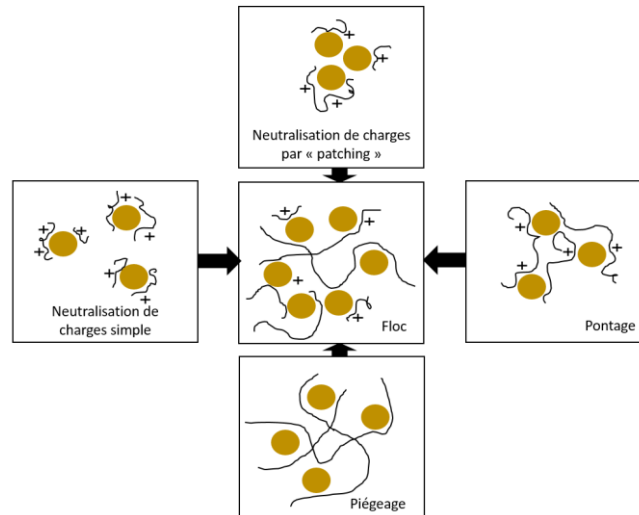


Figure 1-8. Mécanismes de coagulation-floculation des macromolécules de polymères cationiques avec des particules en suspension de charges de surface négatives (adapté de Yang *et al*, 2016)

Lors de l'étape de coagulation, l'agitation a une vitesse de rotation élevée sur une période courte (3-5min). L'agitation est caractérisée par des gradients de vitesse élevés (500-1000  $s^{-1}$ , Aktas *et al*, 2013 ; Park *et al*, 2006 ; ASTEE, 2006) et a pour objectif de distribuer le coagulant dans le milieu dans un temps très court afin de favoriser son contact avec le polluant et éviter un surdosage dans une zone localisée. Taşdemir (2012) a ainsi démontré que la turbidité résiduelle d'une suspension de particules de quartz décroît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation lors d'une coagulation avec un réactif anionique (SPP 508) (12 NTU pour une vitesse d'agitation de 75 rpm contre 4 NTU pour 250 rpm). Le temps d'agitation est également un facteur non négligeable puisqu'en augmentant le temps d'agitation, la probabilité de rencontre entre le coagulant et le colloïde augmente, permettant une meilleure élimination du polluant (turbidité résiduelle de 9 NTU pour 1 min d'agitation contre 3 NTU pour 5 min dans l'étude de Taşdemir (2012)). Si les conditions optimales pour l'abatement des colloïdes sont dépendantes de la nature des matières à éliminer et du coagulant utilisé, l'intérêt d'une agitation rapide et brève pour le procédé de coagulation a été confirmé par plusieurs autres études (Binahmed *et al*, 2014 ; Yukselen *et al*, 2004 ; Kan *et al*, 2002).

#### I.4.c) Mécanisme de floculation

La coagulation conduit à la formation de petits agglomérats de particules appelés des floccs. La floculation est une opération consistant à favoriser le contact entre les floccs pour qu'ils s'agglomèrent

à travers un brassage lent. Le procédé de floculation est donc dépendant de la probabilité de contact des floccs formés et de l'efficacité de l'agglomération. Les trois paramètres régissant le procédé sont donc le gradient de vitesse d'agitation ( $< 100 \text{ s}^{-1}$ , Aktas *et al*, 2013 ; Park *et al*, 2006 ; ASTEE, 2006), la température et la viscosité de la solution. Avec un gradient de vitesse trop bas, la probabilité de contact est minorée, tandis que s'il est trop élevé, le flocc risque d'être détruit. Avec l'augmentation de la température, la viscosité de l'eau diminue et la probabilité de rencontre des microflocs augmente. Les temps de mélange sont généralement de 20-30 min (Taşdemir, 2012 ; Guibal *et al*, 2007 ; Ebeling *et al*, 2003).

Pour améliorer le procédé de floculation, différents types d'adjuvants peuvent être utilisés : des flocculants minéraux (silice activée, argile colloïdale) ou organiques (polymères naturels ou synthétiques). Ceux-ci assurent une meilleure cohésion des floccs formés et/ou permettent de lester les floccs afin d'augmenter leur vitesse de sédimentation lors de la décantation (Tetteh *et al*, 2019 ; Kumar *et al*, 2016 ; Borchate *et al*, 2014).

Plusieurs études se sont également intéressées aux forces régissant la stabilité des floccs, leur « robustesse » et leur rupture en fonction des diverses conditions de coagulation-floculation en mesurant les contraintes de cisaillement des agglomérats contenus dans les boues (Jarvis *et al*, 2005). Cependant, la grande variété des méthodes de mesure et de définitions sur le concept de « force des floccs » ne permet pas de comparer scrupuleusement les études entre elles et de tirer des informations générales sur les conditions d'expérimentation générant des floccs « robustes ». Seules quelques tendances ont démontré que la « force de stabilité » des floccs augmente avec la diminution de leur volume.

#### I.4.d) Coagulants et flocculants

En France, l'utilisation de réactifs et matériaux en contact avec les EDCH fait l'objet d'un encadrement réglementaire. Leur mise sur le marché doit avoir fait, au préalable, l'objet d'études ayant démontré leur efficacité et leur innocuité (Attestation de Conformité Sanitaire). La Circulaire DGS/VS4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 définit les coagulants (dont le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium) et flocculants utilisables en traitement des eaux. L'utilisation du chitosan et de ses composites n'est pour le moment pas prévue d'un point de vue réglementaire, contrairement aux argiles, lorsque leurs propriétés respectent la norme NF EN 12905. Les seuls polymères organiques autorisés (en tant qu'adjuvants de floculation) sont les amidons, alginates, gommes xanthanes, polyacrylamides et copolymères de l'acide acrylique. Ces adjuvants sont généralement utilisés à faible dose (0,5-2 mg/L pour les alginates ; 1-10mg/L pour les amidons) en complément des sels métalliques conventionnels. En 2004, cette liste a été allongée avec l'obtention de l'agrément pour deux polymères coagulants cationiques : l'epiDMA (epichlorohydrin-diméthylamine) et le polyDADMAC (Polydiallyldiméthylammonium chloride). Ceux-ci sont généralement utilisés en substitution de 30% de la dose de sels métalliques (aluminium ou fer) seuls. Cette combinaison sels métalliques/coagulant organique permet d'allonger la durée des cycles de filtration (de 180% par rapport au  $\text{FeCl}_3$  seul) ce qui réduit les pertes en eau de lavage (de près de 64%) et présente un intérêt économique (diminution des coûts des réactifs de 12%) (Baudin & Fabre 2006). Le recours à ces combinaisons permet également de maintenir l'efficacité de la clarification en permettant l'obtention de valeurs de turbidité sur les

eaux filtrées inférieures à 0,2 NTU 99% du temps, même lorsque les caractéristiques des eaux brutes sont dégradées ou que la température de l'eau est faible.

La coagulation-floculation par les sels métalliques (fer ou aluminium) seuls est très courante au sein des filières de traitement d'eau potable et se révèle efficace lorsque le pH se situe entre 5,0 et 6,5 (Matilainen *et al*, 2010). Avec l'augmentation des doses de traitement, les rendements d'élimination de la turbidité d'eaux naturelles s'élèvent très rapidement jusqu'à un pallier de 80% et plus. Lorsque l'objectif principal recherché est l'abattement de la turbidité, ce phénomène permet d'opter pour la concentration en coagulant la plus basse du pallier, pour des raisons économiques. Par ailleurs, les doses idéales de traitement, généralement situées entre 5-100 mg/L en fonction de la qualité de la ressource en eau et du réactif utilisé, permettent d'abattre généralement entre 25-70% du Carbone Organique Dissous (COD) et 45-80% des composés aromatiques (absorbance UV à 254 nm) (Syafalni *et al*, 2012 ; Matilainen *et al*, 2010; Fabris *et al*, 2010 ; Rizzo *et al*, 2008). L'existence de relations entre le COD (ou l'UV) et la dose optimale de traitement appliquée a été rapportée par différentes études, qui ont notamment montré que l'évolution du rapport dépend du type de coagulant, du pH de l'eau et de l'origine des matières organiques. Des ratios de l'ordre de 1,5-3 mg-Fe/mg-COD et 0,8-2 mg-Al/mg-COD ont ainsi été obtenus (Lefèbre & Legube, 1990 ; Rhani, 1994). De plus, il est couramment observé que les eaux présentant un faible SUVA (Specific UV Absorbance : ratio  $UV_{254nm}/COD$ ), caractéristique de la présence de MON peu aromatiques et hydrophiles, ont une faible demande en coagulant. Sur ces eaux, les performances de la coagulation-floculation vis-à-vis de l'élimination du COD restent limitées : près de 25% d'abattement lorsque le SUVA est inférieur à  $20 L.cm^{-1}.g-C^{-1}$  contre 25-50% pour un SUVA compris entre 20 et  $40 L.cm^{-1}.g-C^{-1}$  et un abattement dépassant les 50% peut être obtenu lorsque le SUVA est supérieur à  $40 L.cm^{-1}.g-C^{-1}$  (Edzwald & Tobiason, 1999). Par ailleurs, l'abattement des MON peut être optimisé (+15%) en utilisant le chlorure ferrique comme coagulant, à pH acide : 4,5 - 5,5 (Lefèbre, 1990 ; Jarvis *et al*, 2012).

L'utilisation des sels métalliques en traitement des eaux présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients. L'ajout de ces sels dans les eaux provoque une chute du pH due à leur hydrolyse, qui entraîne une diminution du titre alcalimétrique complet (TAC) par consommation de  $HCO_3^-$  et formation de  $CO_2$ , modifiant ainsi la minéralisation des eaux traitées. Ceci implique une régulation du pH par ajout de réactifs tels que le lait de chaux ou encore la soude (Bratby, 2006) pour rester dans la zone correspondante au minimum de solubilité des précipités d'hydroxydes métalliques. Une reminéralisation de l'eau peut également être nécessaire (cas des eaux douces) par ajout de  $CaCO_3$  par exemple, pour atteindre l'équilibre calco-carbonique. Par ailleurs, les boues générées en quantités importantes sont peu valorisables et ne présentent pas d'intérêt agronomique hormis la chaux utilisée pour leur conditionnement, car elles sont riches en précipités d'hydroxydes métalliques (représentant près de 70% des Matières Sèches des boues produites) (ASTEE, 2006). Syafalni *et al*. (2012) ont notamment comparé le volume de boue (Sludge Volume Index SVI) produit lors de la clarification d'une eau brute par l'aluminium et une association argile-polymère cationique (bentonite-chitosan) et ont observé que le SVI est trois fois plus important dans le cas du sulfate d'aluminium. L'ensemble de ces inconvénients fait du procédé de coagulation-floculation le principal contributeur aux impacts environnementaux des filières de potabilisation d'eaux de surface (Vince *et al*, 2008). En effet, la fabrication et l'utilisation des réactifs employés lors de cette étape, puis la gestion des déchets qui en découlent, sont responsables de plus de 50% des impacts environnementaux générés au cours du cycle de vie d'une usine. Enfin, l'utilisation de l'aluminium soulève de nombreuses inquiétudes sur le plan sanitaire et fait l'objet d'une réglementation de plus en plus stricte dans le traitement de l'eau potable

avec une limite de qualité fixée à 200 µg/L dans les eaux potables, du fait des soupçons de son implication dans la maladie d'Alzheimer (OMS, 2017; Revue Francophone des Laboratoires, 2008; Rondeau *et al*, 2000). Les sels de fer, quant à eux, sont à l'origine de phénomènes de corrosion problématiques dans les ouvrages de traitement.

Compte-tenu des inconvénients cités précédemment, l'utilisation des polymères comme coagulants-floculants en remplacement des sels métalliques est une piste largement explorée depuis ces dernières années. Les polymères biosourcés (chitosan, amidon, gomme guar) font notamment l'objet d'une attention particulière suite à la prise de conscience environnementale des impacts générés par les activités humaines, qui conduit à la mise en oeuvre progressive des principes du Développement Durable, suscitant ainsi l'intérêt des industriels pour des procédés plus éco-responsables (Desbrières *et al*, 2018 ; Zhu *et al*, 2016 ; Gupta *et al*, 2005). Les doses de traitement appliquées pour la coagulation-floculation par les polymères organiques sont généralement faibles (0,02-10 mg/L), ce qui génère une quantité de boues moins importante que lors de l'utilisation des sels métalliques (Syafalni *et al*, 2012). Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation de polymères biosourcés et biodégradables, la valorisation des boues produites devient envisageable (agriculture ou procédé biologique) (Syafalni *et al*, 2012 ; Rizzo *et al*, 2008). Les études réalisées avec ces polymères montrent des abattements satisfaisants de la turbidité (80-98%), en particulier avec le chitosan dont les études ont été développées en Partie 1.II.1.c. L'efficacité de ce dernier est cependant très impactée par le pH (Syafalni *et al*, 2012). Elle est optimale à pH=5,0-5,5 mais très faible lorsque le pH dépasse 7, car les groupements fonctionnels du chitosan sont alors majoritairement déprotonnés (pKa des fonctions amines ≈ 6,3 ; Crini *et al*, 2009). Les performances des polymères sont également dépendantes des caractéristiques de l'eau à traiter (turbidité, charge organique) et de la dose de traitement appliquée (Rizzo *et al*, 2008 ; Zemmouri *et al*, 2011). En plus de la possibilité d'une valorisation des boues, l'intérêt majeur de ces réactifs est que leur utilisation ne modifie pas sensiblement le pH et la minéralisation de l'eau traitée (Devrimci *et al*, 2012), qui n'ont ainsi pas besoin d'être corrigés. Cependant, certains travaux ont rapporté que l'utilisation du chitosan seul comme coagulant ne permet qu'un faible abatement des Matières Organiques Dissoutes (10-20%). De plus, en cas de réactivité incomplète, le réactif résiduel provoque une augmentation de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD) des eaux traitées par rapport aux eaux brutes (Huang *et al*, 2000; Rizzo *et al*, 2008). Cet inconvénient majeur constitue le principal verrou à l'utilisation des polymères biosourcés seuls comme coagulants en usine. En effet, ces mauvaises performances sont problématiques d'un point de vue économique et sanitaire, car la charge organique en excès est susceptible de perturber le fonctionnement des étapes ultérieures de traitement (colmatage accéléré des filtres et membranes, surconsommation de réactifs, risques de formation de sous-produits d'oxydation, reviviscence bactérienne) (Li *et al*, 2017 ; Ang *et al*, 2015 ; Capelete *et al*, 2013).

## I.5. Les Matières Organiques Naturelles

### I.5.a) Origine et composition

Les matières organiques sont présentes dans tous les milieux naturels, qu'ils soient aquatiques ou terrestres, mais également dans les milieux dits anthropiques, c'est-à-dire les milieux créés par l'humain (décharges ou stations d'épuration). Dans les eaux, leur origine peut être allochtone (issue de la percolation des eaux dans le sol et de leur lessivage) ou autochtone (issue de l'activité

microbienne et phytoplanctonique dans le milieu aquatique). Les matières organiques sont composées d'un ensemble complexe de molécules organiques issues de la dégradation de matériel biologique animal ou végétal. Suite à un ensemble de réactions chimiques, physiques et biologiques, l'état et la réactivité des matières organiques vont dépendre de leur évolution (Aiken *et al*, 1985). Lorsqu'elles proviennent des eaux naturelles, les matières organiques sont qualifiées de Matières Organiques Naturelles (MON) bien que certains micropolluants la constituant peuvent avoir une origine anthropique. L'origine et la composition des matières organiques sont propres à l'environnement dont elles proviennent. Cependant, toutes les matières organiques sont basées sur des structures comprenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, du phosphore, du soufre et de l'azote. Les matières organiques représentent ainsi un réservoir majeur du carbone organique présent dans les milieux aquatiques (Labanowski, 2004 ; Imai *et al*, 2001).

Dans les ressources en eaux, les matières organiques sont à l'origine de la couleur, du goût et des odeurs. Elles sont quantifiées de manière globale par le biais de leur concentration en carbone organique dissous (COD). De manière générale, le COD d'un cours d'eau se situe entre 1,0 et 36,0 mg-C/L (Yates *et al*, 2019 ; Fabris *et al*, 2010 ; Rizzo *et al*, 2008). Parmi les matières organiques, les substances humiques, qui sont la résultante des processus complexes de transformation des composés organiques aboutissant à la formation de molécules aromatiques, hydrophobes et réfractaires à la biodégradation, sont les plus abondantes (autour de 50-75% du COD; Krzeminski *et al*, 2019 ; Gibert *et al*, 2015 ; Teng, 1979). Celles-ci peuvent se diviser en trois fractions, définies en fonction de leur comportement selon le pH du milieu (acides fulviques, acides humiques et humines) (Figure 1-9) (Kosobucki *et al*, 2014; Thurman & Malcolm, 1985). La part de substances dissoutes dans l'eau constituée des acides humiques (AH) et des acides fulviques (AF) varie avec la ressource en eau mais se situe entre 40-67% (Golea *et al*, 2017 ; Chen *et al*, 2016 ; Bolto *et al*, 2003).

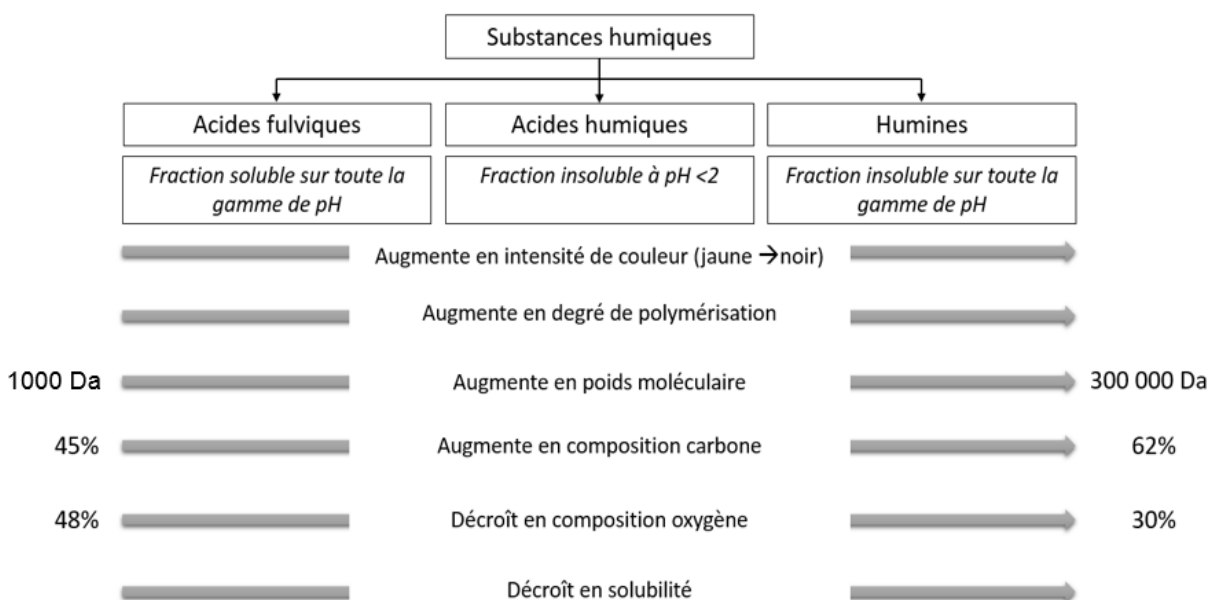


Figure 1-9. Classification des substances humiques (d'après Stevenson, 1982)

Les substances humiques (SH) regroupent un ensemble de macromolécules avec une grande variété de groupements fonctionnels et de propriétés physico-chimiques (Brezinski *et al*, 2019 ; Teng, 1979).

Elles présentent le caractère le plus aromatique des Matières Organiques Naturelles (MON), un caractère hydrophobe et ne sont pas volatiles (Figure 1-10). Généralement, les acides humiques regroupent des composés de plus grande masse moléculaire, d'acidité moindre et présentent une plus grande aromaticité. Quant aux acides fulviques, ils sont les composés les plus petits et solubles des substances humiques (Evans *et al*, 2005 ; Hayase et Tsubota, 1984).

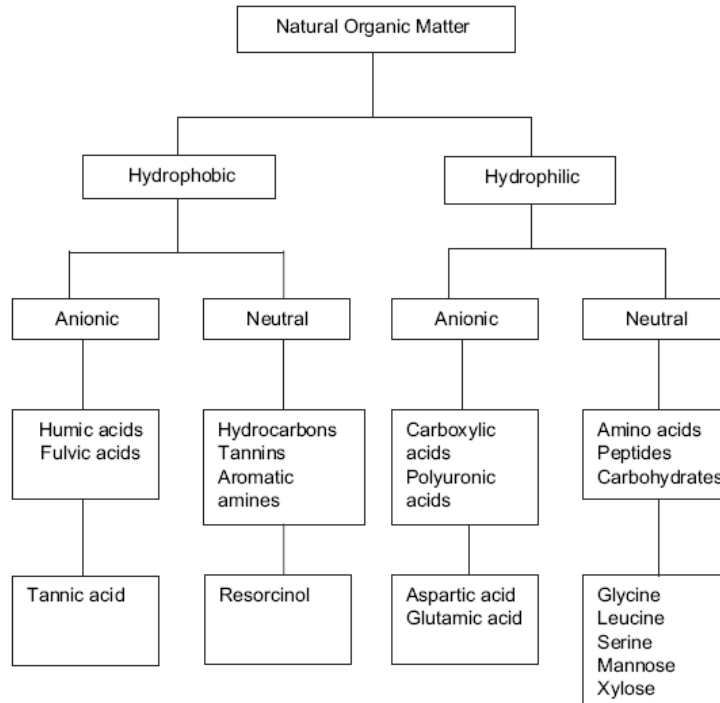


Figure 1-10. Classification des MON (Aliverti *et al*, 2011)

### 1.5.b) Méthodes de caractérisation des MON

La caractérisation des MON nécessite au préalable des étapes d'extraction (purification et concentration) et/ou de séparation, avant mise en oeuvre d'autres techniques d'analyse qualitatives ou quantitatives. Ainsi, au fil du temps, plusieurs méthodes ont été mises en place. En 1957, Shapiro *et al.* utilisent une extraction par solvant et la lyophilisation, puis la matière organique est analysée par chromatographie d'exclusion sur gel (Gjessing et Lee, 1967). La concentration par évaporation (Beck *et al*, 1974) a également été testée, tout comme le fractionnement par ultrafiltration (Buffle *et al*, 1977), l'adsorption sur charbon actif (Dressler, 1979) ou sur polymères non ioniques de type résines XAD (Thurman et Malcom, 1981), les résines échangeuses d'ions anioniques ou cationiques (Leenheer, 1981) ou encore la concentration par osmose inverse (Serkiz *et al*, 1990). Les principaux désavantages des méthodes d'extraction sont : les très grands volumes d'échantillon requis (de l'ordre de plusieurs litres) afin d'obtenir des quantités suffisantes de matière organique, les rendements inférieurs à 100%, le temps nécessaire ainsi que les potentiels changements structurels au sein des MON intervenant au cours du processus (Reyes *et al*, 2016).

#### 1.5.b.i. Fractionnement sur résines

Les protocoles de fractionnement sur résines, dont les détails sont précisés Partie II.V.4.a, sont les plus couramment utilisés dans la bibliographie pour séparer les MOD en plusieurs fractions, en fonction de leurs propriétés. Les conditions opératoires, nombre et types de résines mis en oeuvre varient selon les auteurs. Des études menées, il ressort que 4 à 6 grandes fractions différentes de MOD peuvent être obtenues. Tous ces travaux s'accordent néanmoins sur le fait que les principales contributrices au carbone organique dissous dans les eaux douces superficielles sont les fractions hydrophobes, qui représentent généralement de 50 à 75% du COD (Wang *et al*, 2009 ; Fabris *et al*, 2008 ; Chow *et al*, 2004 ; Bourbonniere, 1989). Par exemple, Yee *et al*. (2009) ont séparé les MON en six fractions dans l'eau de rivière Semenyih (Malaisie) : hydrophobe acide (HPOA), hydrophobe basique (HPOB), hydrophobe neutre (HPON), hydrophile acide (HPIA), hydrophile basique (HPIB) et hydrophile neutre (HPIN). La répartition montre clairement que c'est la fraction HPOA, contenant les acides humiques et fulviques, qui est le principal contributeur du carbone organique dissous (Figure 1-11). Sur le même principe de fractionnement sur résines qu'utilisé pour les travaux de ce manuscrit (Partie II.V.4.a), Goslan *et al*. (2004) ont obtenu 3 fractions à partir de deux résines commerciales (Amberlite®XAD7HP, en substitution de la résine XAD8, et Amberlite® XAD4) : hydrophobe acide (HPOA), hydrophile non-acide (HPINA) et hydrophile acide (HPIA). Les résultats ont mis en avant que la fraction hydrophobe, composée des AH et AF, est en proportion majoritaire dans les MOD. Cependant, il peut exister des exceptions en fonction du type de ressource en eau et des processus biologiques et physico-chimiques s'y produisant, comme pour Kim *et al*. (2006) qui ont obtenu une fraction majoritaire à caractère hydrophile (55-70%) dans la rivière Han (Corée du Sud). Cette répartition varie également en fonction des saisons et du climat, qui font évoluer l'intensité de l'activité biologique et en particulier de la production primaire. Leloup (2013) a ainsi observé une augmentation de 10 à 20% de la contribution des composés hydrophiles au printemps et en été, consécutivement à l'apparition de phénomènes de proliférations d'algues et de cyanobactéries sur un étang eutrophe.

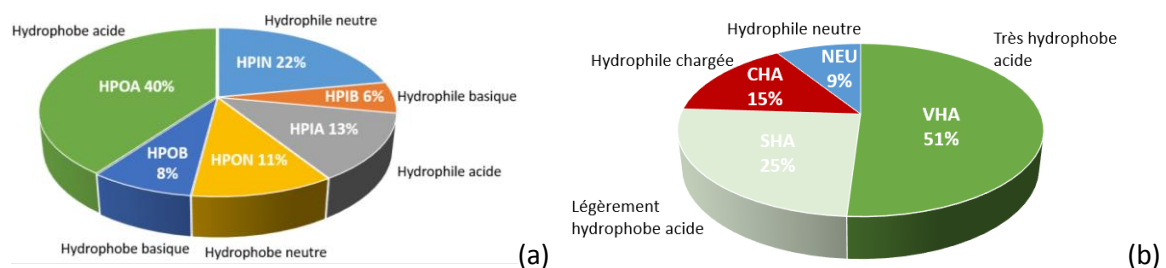


Figure 1-11. Distribution des fractions de la MON pour des échantillons d'eau (a) de la rivière de Semenyih (Yee *et al*, 2009), (b) du Myponga Reservoir (Chow *et al*, 2004)

Lorsque les différentes fractions de la matière organique ont été obtenues, elles sont caractérisées et quantifiées selon diverses méthodes analytiques spécifiques afin de recouper un maximum d'informations. Celles-ci sont nécessaires pour appréhender la réactivité et le devenir de ces composés dans les milieux naturels et dans les procédés de traitement des eaux. Ces techniques font appel à des outils tels que l'analyse du carbone organique dissous, la chromatographie liquide/gaz, la spectrométrie de masse couplée à la pyrolyse, l'analyse élémentaire (C, H, N, O), la fluorescence, la spectroscopie UV-Visible et/ou Infra-rouge ou la Résonance Magnétique Nucléaire (Yang *et al*, 2019 ; Jaouadi *et al*, 2019 ; Peuravuori *et al*, 2002). En effet, de par la complexité de la composition des MOD, il est nécessaire de combiner plusieurs techniques d'analyse pour mettre en évidence la présence de certains éléments structuraux et les divers groupements fonctionnels, ainsi que pour obtenir des

informations quantitatives. Ceci permet par exemple d'évaluer la sélectivité opérée par différents traitements ou réactifs et leurs performances.

Par couplage du fractionnement sur résines et d'analyses de Carbone Organique Dissous (COD) sur l'eau brute et sur les eaux traitées après coagulation-floculation, il est possible de déterminer sur quelles fractions les réactifs utilisés sont les plus performants, notamment les sels métalliques qui sont la référence industrielle. Indépendamment du réactif utilisé, de nombreuses études ont montré que la fraction hydrophobe est mieux éliminée (70-90% d'abattement) comparativement à la fraction hydrophile (14-17%) (Croué *et al*, 1993 ; Fearing *et al*, 2004, Sharp *et al*, 2006). De plus, les composés hydrophobes, qui présentent la plus forte densité de charges négatives à cause de la présence importante de groupements fonctionnels carboxyliques ou phénoliques ionisés (Cho *et al*, 2001 ; Wahid *et al*, 2009), sont connus pour avoir une demande en coagulant plus élevée que les composés hydrophiles. L'abattement optimal des composés hydrophobes nécessite ainsi environ trois fois plus de réactifs que celui des composés hydrophiles (Teixeira *et al*, 2010). Par ailleurs, Chow *et al*. (2004) ont déterminé l'abattement de chaque fraction de MOD (VHA, SHA, CHA et NEU) en fonction de la dose de sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $18\text{H}_2\text{O}$ ) ajoutée dans le jar-test (Figure 1-12). Les auteurs notent que la fraction hydrophile chargée (CHA) a les meilleurs abattements pour les doses en aluminium les plus extrêmes (58% à 30 mg/L et 95% à 180 mg/L) et l'attribuent à un mécanisme de neutralisation par charge. Pour des doses de coagulant intermédiaires, ce sont les fractions hydrophobes (VHA et SHA) qui sont le mieux éliminées, indiquant que l'abattement des fractions de MOD est dépendant des conditions de la clarification. Ainsi, la dose optimale pour obtenir un COD total minimal et le meilleur abattement des fractions majoritaires et hydrophobes ne correspond pas aux conditions les plus optimales pour éliminer les fractions hydrophiles. Le sulfate d'aluminium est donc sélectif et sa sélectivité est dépendante des conditions du procédé comme l'ont confirmé Mahdavi *et al*. (2017).

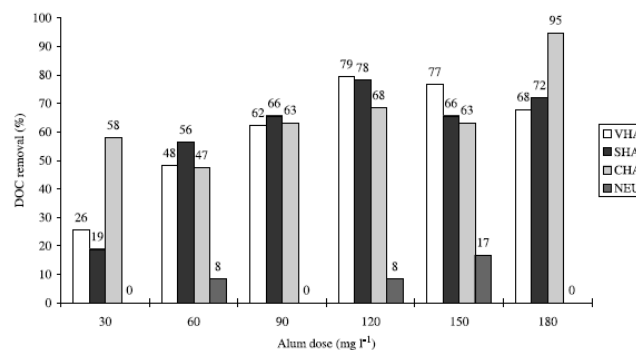


Figure 1-12. Abattement (%) des différentes fractions de MOD en fonction de la dose d'aluminium ajoutée lors du traitement de coagulation-floculation (Chow *et al*, 2004)

#### 1.5.b.ii. Chromatographie par Exclusion Stérique

Une autre technique de fractionnement utilisée est la chromatographie par exclusion stérique (SEC).

La phase stationnaire contenue dans la colonne chromatographique est une structure macroporeuse aux propriétés sélectionnées en fonction de la nature des solutés et du solvant. La pénétration des solutés macromoléculaires dépend donc de leur taille vis-à-vis du diamètre des pores de la phase stationnaire. Ainsi, lorsque les solutés présentent de petits volumes hydrodynamiques, ils ont la



possibilité de pénétrer dans les pores et disposent, par conséquent, d'un temps de rétention plus élevé que les solutés de tailles plus importantes qui n'y ont pas accès et sortent de la colonne avec le solvant dans un temps et un volume d'élution plus courts.

Dans l'idéal, les conditions opératoires sont choisies telles que les solutés ne présentent aucune interaction avec la phase stationnaire et une très bonne affinité avec le solvant (Picton *et al*, 2017). Cependant, dans la réalité, les interactions secondaires ne peuvent jamais complètement être évitées. Parmi celles-ci figurent l'adsorption, les interactions hydrophobes, l'exclusion ionique, l'échange ionique et les répulsions intermoléculaires électrostatiques. Les paramètres contrôlant la qualité de l'analyse (efficacité de la séparation, résolution et durée) sont principalement : le pH, la force ionique, le volume d'échantillon injecté, la composition des phases mobile et stationnaire, les propriétés des solutés à analyser et leur concentration, ainsi que le débit de la phase mobile.

En sortie de colonne, plusieurs types de détecteurs peuvent analyser les solutés et permettre la caractérisation des fractions éluées, ainsi que le calcul de leurs concentrations. Pour l'analyse des matières organiques naturelles, l'UV-Visible, le COT, l'azote ou encore la fluorescence peuvent être utilisés (Brezinski *et al*, 2018). En couplant la SEC avec un détecteur de carbone organique, d'azote organique et d'absorbance UV à 254nm (SEC-OCD-OND-UV), Huber *et al*. (2011) ont pu fractionner et caractériser les MON d'une eau de rivière (Pfinz, Allemagne) en fonction de leurs poids moléculaires et de leurs fonctions chimiques (Figure 1-13).

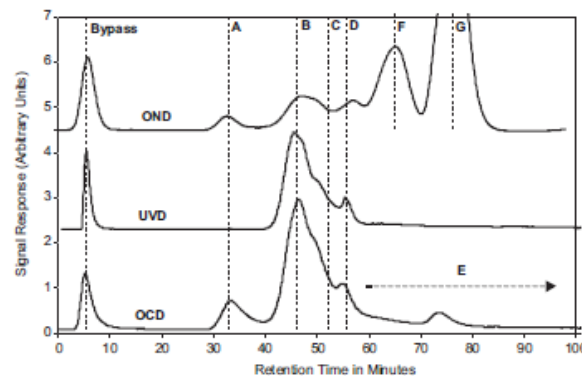


Figure 1-13. Chromatogramme d'une analyse SEC couplée à trois détecteurs (OND-UVD-OCD) pour une eau de surface (Rivière Pfinz, Allemagne) avec A : biopolymères, B : substances humiques, C : building blocks, D : composés de faible poids moléculaires (LMW) à caractère acide, E : composés LMW neutres, F : nitrate, G : ammonium (Huber *et al*, 2011)

Brezinski *et al*. (2019) ont synthétisé un grand nombre d'études ayant analysé les MON dans les eaux potables et usées à partir de cette technique. Quatre groupes de composés organiques sont généralement observés (Figure 1-14). Dans l'ordre décroissant de leurs poids moléculaires (AMW), les fractions obtenues sont les biopolymères (composés de AMW > 10<sup>4</sup> Da, riches en azote, absorbant très peu dans l'UV tels que les polysaccharides, protéines et sucres-aminés), les substances humiques (acides humiques et fulviques absorbant fortement dans l'UV, 10<sup>3</sup> < AMW < 10<sup>4</sup> Da), les « Building blocks » (composés issus de la dégradation des substances humiques, 300 < AMW < 500 Da) et les

composés acides de faible poids moléculaire (LMW de AMW < 350 Da). En fonction des études et des conditions opératoires appliquées, d'autres fractions peuvent être distinguées. Par exemple, une séparation entre composés acides et neutres de faibles poids moléculaires peut s'opérer (Huber *et al*, 2011 ; Liu *et al*, 2010). En effet, en fonction des propriétés de la phase stationnaire utilisée, des répulsions anioniques peuvent se produire entre les composés qualifiés "d'acides" et cette dernière, entraînant une élution plus rapide que celle des composés dits "neutres". La fraction dite "acide" est composée d'acides organiques simples déprotonés, tandis que la fraction "neutre" est riche en cétones, aldéhydes, sucres, alcools et sucres-aminés. Dans les eaux naturelles de surface, les substances humiques sont généralement les plus abondantes (60-70% du COD), tandis que leurs produits de dégradation peuvent contribuer à hauteur de 10-20% du COD. La contribution des biopolymères et composés de faibles poids moléculaires apparents varie en fonction de l'intensité de l'activité biologique du milieu (production primaire) et des apports d'origine anthropique (rejet d'eaux usées traitées par voie biologique). Ainsi, les biopolymères peuvent représenter 3-10% du COD et les composés de faibles poids moléculaires acides et neutres varient respectivement entre 0-1% et 5-10% du COD. La fraction de carbone organique hydrophobe représente, quant à elle, près de 10-15% du COD (Krzeminski *et al*, 2019 ; Shutova *et al*, 2020 ; Huber *et al*, 2011). Selon cette technique, 45 à 85% du COD, en fonction de la ressource en eau étudiée, présente un poids moléculaire apparent inférieur à 1 kDa.

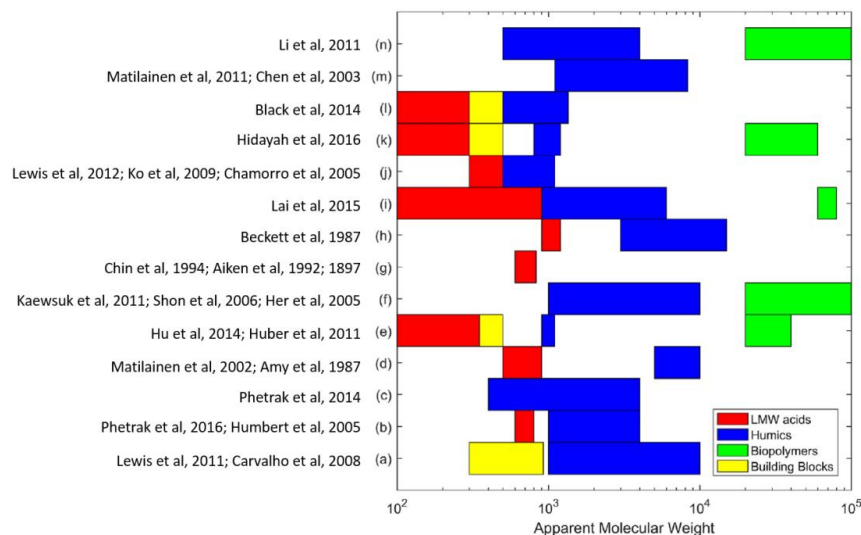


Figure 1-14. Ensemble des poids moléculaires apparents des composés de la MOD fractionnée dans les eaux potables et usées obtenus dans la littérature (Brezinski *et al*, 2019)

Dans la littérature, quelques études ont appliqué cette technique pour s'intéresser à l'élimination de ces fractions après coagulation-floculation d'eaux de surface par les sels métalliques dans un but de production d'eau potable et sont regroupées dans les reviews de Krzeminski *et al*. (2019) et Shutova *et al*. (2020). Il ressort de ces études que les sels métalliques sont plus performants sur les MOD de hauts poids moléculaires, généralement associées aux biopolymères (environ 65-85% d'abattement) et aux substances humiques (de 50 à 85% d'abattement). L'abattement des Building blocks semble très dépendant des caractéristiques des eaux étudiées, dans la mesure où des éliminations de 13 à 70% ont été obtenues. L'abattement des composés de faibles poids moléculaires neutres est faible,

généralement autour de 10-27%. Les composés de faibles poids moléculaires acides étant présents en très faible quantité, les performances analytiques de la technique sont insuffisantes pour en estimer l'abatement de manière satisfaisante. Krzeminski *et al.* (2019) ont également rapporté une élimination de l'ordre de 15 à 64% de la fraction de carbone hydrophobe. Par ailleurs, Lewis *et al.* (2011), Hidayah *et al.* (2018) et Matilainen *et al.* (2005) ont ainsi constaté que le sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ ) élimine préférentiellement les espèces entre 3000-100 000 Da dans des eaux usées d'industrie papetière ou des eaux brutes d'usine d'eau potable (26-95%) alors que les composés de poids moléculaires apparents inférieurs sont difficilement abattus (< 10%). Il est également remarqué que le sulfate de fer a une sélectivité plus étendue puisqu'il élimine 25% de composés de poids moléculaires apparents entre 1000-4000 Da de plus que l'aluminium (Matilainen *et al.*, 2005). Seule une étude rapporte des données relatives à la caractérisation des MON éliminées par des polymères organiques (chitosan, polyDADMAC, coagulant Tanfloc® à base de tannin) lors de la coagulation-floculation d'eaux chargées en substances humiques, issues du ruissellement sur un site d'extraction de tourbe (Heiderscheidt *et al.*, 2016). L'efficacité du chitosan apparaît très dépendante du pH pour l'élimination des biopolymères (85% d'abatement obtenus à pH 4,5, contre seulement 55% à pH 6,5) mais ce paramètre n'a pas d'impact sur les performances relatives à l'abatement des SH (50-52%). Par ailleurs, comme pour les sels métalliques, il a été observé une élimination préférentielle des composés de haut poids moléculaires (biopolymères et SH) par l'ensemble des polymères organiques testés. Le polyDADMAC et le chitosan ont des réactivités équivalentes et faibles vis-à-vis des autres fractions (environ 15% et 25% d'abatement respectivement sur les Building blocks et les composés de faibles poids moléculaires neutres). Cependant, à l'inverse du polyDADMAC, le chitosan a induit une augmentation très significative de la quantité de LMW acides, en lien avec l'utilisation d'acide acétique pour la dissolution du chitosan lors de la préparation de la solution de réactif. Ce point indique clairement la nécessité du recours à un acide inorganique tel que le HCl pour la préparation de ce réactif lorsqu'un objectif de minimisation du COD de l'eau traitée est visé. Le Tanfloc, quant à lui, a montré une augmentation des LMW neutres, certainement due à la présence de réactif résiduel dans l'eau traitée. Ce polymère était toutefois le plus performant des réactifs organiques testés sur les SH (66-72%). En outre, cette étude a également montré que le sulfate de fer était plus performant que les polymères organiques dans l'élimination des MON et de chacune des fractions étudiées (environ 80% sur les biopolymères, 86-91% pour les SH, 55% pour les Building bloks, 50-67% pour les LMW neutres). Il semble cependant, pour ce réactif, que l'élimination des LMW neutres soit plus favorable à pH 4,5 (+17% d'abatement), tandis que celle des SH semble légèrement plus poussée à pH 6,5 (+5% d'abatement).

A la lumière de ces éléments, il apparaît que l'un des principaux verrous scientifiques à la substitution des sels métalliques classiques utilisés lors de la coagulation-floculation des eaux naturelles en vue de leur potabilisation consiste à développer des réactifs qui ne soient pas sélectifs ou qui, a minima, soient capables d'éliminer les fractions hydrophiles et/ou de faibles poids moléculaires pour optimiser l'abatement des MON.

#### I.5.c) Caractérisation des MON des eaux naturelles par spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence 3D est une technique simple, rapide, non-destructrice et sans modification préalable de l'échantillon qui permet d'obtenir des informations sur les différentes

familles de composés contenues dans les MOD de manière plus sensible que la spectroscopie UV-Visible (de l'ordre de 10 à 1000 fois) (Henderson *et al*, 2009 ; Kalbitz *et al*, 2000). La fluorescence est une émission lumineuse qui se situe dans le domaine de l'UV-Visible et qui se produit suite à l'absorption d'un photon à une longueur d'onde  $\lambda_{Ex}$  par une molécule, celle-ci passant d'un état fondamental à un état excité. Par collision avec les autres molécules, la molécule excitée va perdre en énergie vibrationnelle jusqu'à atteindre un niveau plus bas que l'état excité. La molécule va ensuite émettre un autre photon à une longueur d'onde  $\lambda_{Em}$  (supérieure à la longueur d'onde d'excitation) pour retourner à son état de plus basse énergie ; c'est le phénomène de fluorescence.

### 1.5.c.i. Matrices Excitation-Émission

Les résultats d'analyse se présentent sous la forme de spectres de fluorescence 3D, appelés Matrices d'Excitation-Emission (MEE). Ils représentent l'intensité de fluorescence mesurée pour chaque couple de longueur d'onde d'excitation et d'émission. Les matières organiques se composent de différentes molécules qui fluorescent dans des régions spectrales caractéristiques (Bernier, 2015). La position des différents maxima au sein des MEE permet ainsi de renseigner sur l'origine des MON, leurs transformations, ainsi que sur la nature et la structure des fluorophores présents. Les variations d'intensité permettent, quant à elles, d'obtenir des informations sur l'abondance relative des fluorophores dans l'échantillon. Cette technique a ainsi été utilisée pour la caractérisation des matières organiques dans les sols (Liu *et al*, 2019), les eaux de surface (Xiaoping *et al*, 2017), les eaux de pluie (Muller *et al*, 2008) ou les eaux salines (Martinez-Perez *et al*, 2019). Les études sur la caractérisation de MON par spectroscopie de fluorescence ont permis d'identifier les substances humiques, les protéines, les composés phénoliques et les acides nucléiques comme composants de la matière organique (Baker, 2008 ; Hudson *et al*, 2007 ; Kalbitz *et al*, 2000, Coble, 1996).

Coble (1996) et Chen *et al*. (2003) ont défini des zones correspondant à la présence de différents fluorophores : les fluorophores de type acides humiques (généralement  $\lambda_{Ex}$  : 300-370nm,  $\lambda_{Em}$  : 400-500nm), de type acides fulviques ( $\lambda_{Ex}$  : 237-260nm,  $\lambda_{Em}$  : 400-500nm), de type sous-produits microbiens ( $\lambda_{Ex}$  : 250-380nm ;  $\lambda_{Em}$  : 280-380 nm), les protéines aromatiques de types tryptophane ( $\lambda_{Ex}$  : 225-275nm,  $\lambda_{Em}$  : 340-381nm) et tyrosine ( $\lambda_{Ex}$  : 225-275nm,  $\lambda_{Em}$  : 300-340nm). La Figure 1-15 donne en exemple la MEE de l'eau ultra-pure et les zones spécifiques à chaque famille de fluorophores. Cette technique a l'avantage de ne nécessiter qu'un faible volume d'échantillon de faible concentration (<20mg/L selon Chen *et al*, 2003). Cependant, l'émission de fluorescence (longueurs d'onde et intensité) dépend du pH, de la température et de la force ionique. De plus, les spectres peuvent être perturbés par des effets d'extinction (une solution trop concentrée va jouer le rôle de filtre interne) ou de solvants (Hudson, 2007). Le ciblage des zones de fluorescence (« peak-picking ») est donc une analyse qualitative qu'il est nécessaire de coupler avec d'autres méthodes (analyses COT, chromatographie d'exclusion stérique SEC, etc) et des outils mathématiques pour obtenir des résultats quantitatifs (Li *et al*, 2020).

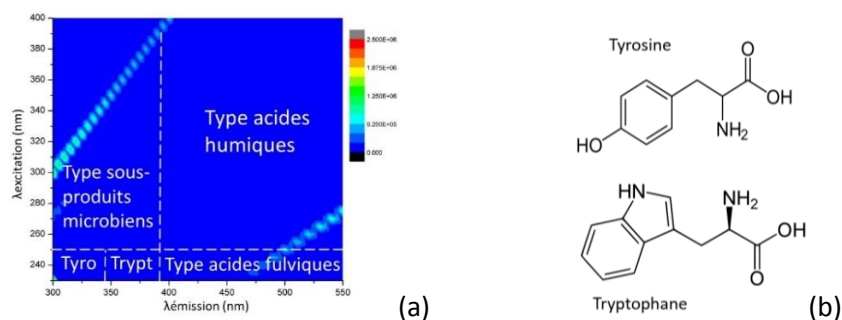


Figure 1-15. (a) Matrice d'excitation-émission par spectroscopie de fluorescence 3D de l'eau ultra-pure et position des différents types de fluorophores : acides de type humiques, acides de type fulviques, sous-produits microbiens, protéines de type Tryptophane et protéines de type Tyrosine (d'après Chen et al, 2003), (b) structure des acides aminés Tyrosine et Tryptophane

Le Tableau 1-2 résume les principales méthodes liées à la spectroscopie de fluorescence pour caractériser qualitativement et quantitativement les MON et qui sont largement développées et étayées par Li et al. (2020) dans leur review.

Tableau 1-2. Résumé des méthodes d'interprétation des matrices MEE de spectroscopie de Fluorescence 3D (d'après Li et al, 2020)

Méthode	Algorithme	Application	Désavantages
Ciblage des pics ("peak-picking")		Identification des familles de composés par zones de fluorescence (matrices MEE)	- Superposition de pics (composé A fluoresce plus intensément que le composé B dans une région excitation-émission proche) - Déplacement de pic lié aux conditions d'expérience (pH, T°C, force ionique)
Fluorescence Regional Integration (FRI)	Intégration mathématique	Analyse semi-quantitative	- Chevauchement de pics - Réponses multi-pics - Relation non linéaire entre la concentration du composé et son intensité de fluorescence
Analyse en Composantes Principale (ACP)	Décorrélation de variables liées entre elles	Classification de composés	- Chimiquement peu significatif (algorithme de regroupements)
Parallel Factor Analysis (PARAFAC)	Alternance des moindres carrés	Identification de composantes	- Chevauchement de pics - Interférences spectrales entre composés
Carte Auto Adaptative (Self-organizing maps SOMs)	Réseau de neurones artificiels	Identification de composés Méthode de prédiction	- Nécessité d'une très grande base de données - Quantification complexe

Dans les ressources en eaux superficielles utilisées pour la production d'eau potable (rivières, lacs), les intensités de fluorescence les plus élevées sont généralement observées dans les zones correspondantes aux marqueurs de types Acides Humiques et Fulviques (Bierzoza *et al*, 2009; Gone *et al*, 2009), dont l'origine est essentiellement terrestre et résulte de la contribution des sols du bassin versant véhiculée via les eaux de ruissellement (Chen *et al*, 2003). Ces marqueurs sont particulièrement abondants dans les milieux aquatiques localisés en tête de bassin versant ou les milieux dont l'occupation des sols est dominée par l'agriculture, ce qui favorise l'érosion. La présence des marqueurs de types protéiques ou sous-produits microbiens est principalement liée à l'intensité de l'activité biologique du milieu (production primaire, biodégradation) ou à l'impact des rejets d'eaux usées (Jin *et al*, 2019 ; Baker *et al*, 2003). Cependant, il a été démontré grâce à des expérimentations menées sur des cultures en laboratoire d'algues et de cyanobactéries que la prolifération de ces organismes s'accompagne aussi de la production de composés organiques fluorescents dans les zones correspondantes aux AH et AF, indiquant que la présence simultanée de marqueurs protéiques et sous-produits microbiens en abondance ainsi que de fluorophores de types AH/AF peut résulter de phénomènes d'eutrophisation (Leloup, 2013). De plus, l'abondance relative de ces différents marqueurs ainsi que leur position au sein des MEE connaissent des variations induites par les mécanismes de dégradation, aussi bien biotiques (dégradation et assimilation bactériennes) qu'abiotiques (oxydation physico-chimique, ...) (Stedmon & Markager, 2005). Ces mécanismes de dégradation et transformation impactent généralement les marqueurs associés aux types AH et AF, conduisant à la formation de composés organiques moins aromatiques et de plus faibles poids moléculaires, ce qui se traduit par des décalages de longueurs d'onde d'excitation et d'émission vers des valeurs plus faibles comparativement à des MOD non dégradées (Valencia *et al*, 2014 ; Wang *et al*, 2009).

La position des pics de fluorescence au sein des MEE et leur intensité connaissent ainsi une variabilité temporelle en fonction des saisons et sous l'influence des conditions météorologiques notamment (épisodes pluvieux intenses, ensoleillement...) mais aussi spatiale, le long du bassin versant, en fonction des conditions du milieu, des contributions relatives des apports autochtones ou allochtones et des mécanismes de transformation des MOD s'y produisant (Goffin *et al*, 2017 ; Fellman *et al*, 2009 ; Jaffé *et al*, 2008).

#### *1.5.c.ii. Méthode du « Peak-picking » et Intégration Régionale de Fluorescence*

La spectroscopie de fluorescence est un outil largement utilisé pour évaluer les performances de la coagulation-floculation sur l'élimination des MON. Grâce à cet outil, il est possible d'étudier le comportement des réactifs de coagulation-floculation et de déterminer leur sélectivité vis-à-vis des MON afin d'opter pour le réactif le plus approprié, ce qui n'est pas toujours visible par de simples analyses de COD (Ma *et al*, 2018 ; Sanchez *et al*, 2014). L'une des approches possibles pour l'étude des matrices MEE est de compléter la méthode du « peak-picking » avec l'algorithme PARAFAC (PARAllel FACtor analysis). Le "peak-picking" est la technique la plus simple et rapide d'interprétation des MEE (Tableau 1-2). Elle consiste à repérer les couples de longueurs d'onde Ex/Em des maxima d'intensité correspondant aux positions des pics de fluorescence sur les projections des MEE pour identifier les composés correspondants, puis à suivre l'évolution des intensités de ces pics selon les différents traitements appliqués. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans les potentiels décalages des positions des pics ("shifts" de longueurs d'onde) en fonction des

caractéristiques physico-chimiques de chaque échantillon (T, pH, force ionique, etc....). Pour remédier à cet inconvénient, des zones d'intégration régionale de fluorescence (FRI) peuvent être définies. Cette méthode consiste non plus à suivre l'intensité de fluorescence correspondante à un couple unique de longueurs d'onde Ex/Em mais à intégrer le signal d'une région spectrale préalablement définie (volume) (Chen *et al*, 2003). Ce "volume", reflète ainsi l'abondance d'un groupe de substances dont les propriétés sont similaires, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de "shift". Cependant, ceci ne permet pas d'éliminer les chevauchements de pics ou d'identifier les réponses multiples, pour lesquelles chaque pic sera alors interprété comme provenant d'un composé différent. Les réponses multiples se produisent lorsqu'un même fluorophore produit de multiples pics à des longueurs d'onde d'émission similaires mais sous des longueurs d'onde d'excitation différentes (Li *et al*, 2013).

Quelle que soit la nature des sels métalliques utilisés comme réactifs, il a été montré par "peak-picking" et FRI que les fluorophores associés aux composés humiques (abattement : 40-70%) et dans une moindre mesure aux composés fulviques (abattement : 35-60%) sont les mieux éliminés par coagulation-floculation, tandis que les marqueurs de types protéiques et sous-produits microbiens sont difficilement éliminables (14-60%) (Gone *et al*, 2009 ; Bieroza *et al*, 2011). Bieroza *et al*. (2011) ont par ailleurs montré qu'il est possible d'optimiser l'abattement des MOD fluorescentes avec le fer à pH 5,5 ce qui permet d'augmenter significativement l'élimination des fluorophores de type protéiques (+43%) et de types humiques et fulviques (+27,5 et +26% respectivement). La réactivité des composés de types protéiques semble ainsi particulièrement dépendante du pH. De fortes corrélations statistiques entre l'abondance et l'élimination des différents fluorophores ainsi que l'abattement obtenu sur le COD ont également été mises en évidence, ce qui permet d'envisager cette technique comme outil de prédiction et de suivi des performances en ligne, directement sur usines d'eau potable. Ainsi, Gone *et al*. (2009) suggèrent que le marqueur protéique de type Tryptophane, qui est celui dont l'efficacité d'élimination est la plus faible, peut être considéré comme un indicateur du COD résiduel après traitement.

#### *1.5.c.iii. Application de l'algorithme PARAFAC aux matrices MEE*

L'algorithme PARAFAC consiste, à "décomposer" les matrices MEE en plusieurs composantes dans un modèle le plus proche possible de la base de données expérimentales (Figure 1-16) (Murphy *et al*, 2013 ; Yu *et al*, 2010). Cette approche mathématique présente l'intérêt de mettre en évidence les réponses multiples (Bro *et al*, 2003), mais les composantes fortement corrélées ne peuvent pas être distinguées et résultent en une combinaison de différents fluorophores, ce qui n'a donc pas forcément de signification chimique réelle par rapport à la composition de l'échantillon (Bro, 1997 ; Stedmon *et al*, 2003 ; Bieroza *et al*, 2011). De plus, les composantes peu abondantes ne sont généralement pas prises en compte (Li *et al*, 2020). L'utilisation d'approches différentes pour l'interprétation des données de spectroscopie de fluorescence apparaît donc nécessaire pour en extraire un maximum d'informations. Plusieurs études ont utilisé l'algorithme PARAFAC pour modéliser les données obtenues lors du traitement d'eaux de rivières ou de retenues par coagulation-floculation (Bagthoth *et al*, 2011; Sanchez *et al*, 2014 ; Aftab & Hur, 2017 ; Shutova *et al*, 2020).

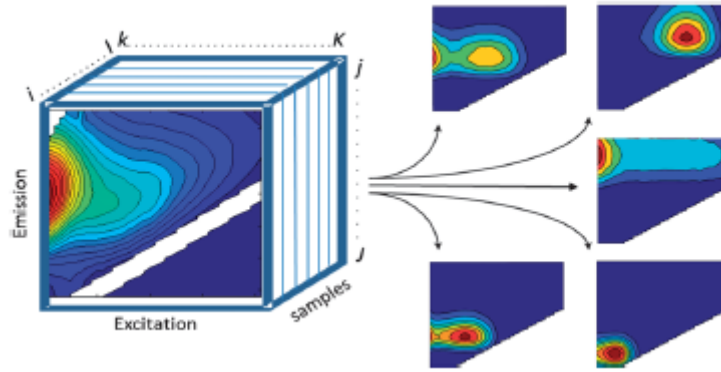


Figure 1-16. Spectres de MEE arrangée en structure trilinéaire et sa décomposition en 5 composantes PARAFAC (Murphy et al, 2013)

Shutova *et al.* (2014) ont notamment travaillé sur les eaux de deux retenues australiennes, l'une située en zone subtropicale et l'autre en zone tempérée, riches en matières organiques. Ces auteurs ont rapporté l'obtention d'un modèle à 3 composantes :

- C1 comprenant une combinaison de pics correspondant à des fluorophores de types Acides Humiques et Fulviques associés à des MOD d'origine terrestre non dégradées, dont l'élimination est généralement efficace par coagulation-floculation car elles sont constituées de composés organiques hydrophobes, aromatiques et de hauts poids moléculaires;
- C2 qui consiste également en une combinaison de pics caractéristiques de fluorophores de type Acides Humiques et Fulviques mais dont les longueurs d'onde sont décalées vers des valeurs inférieures à celles observées pour C1 d'où son attribution à des MOD terrestres ayant subi une dégradation;
- C3 qui résulte d'une combinaison de pics de types Tryptophane et Acides Fulviques attribuée à des MOD de type protéique d'origine microbienne ainsi qu'à des composés d'origine terrestre. Pour cette composante C3, le modèle ne semble pas avoir été capable de dissocier ces deux contributions car elles ont présenté les mêmes variations au sein du jeu de données.

Cette étude a montré que quelle que soit la ressource étudiée, aux doses optimales obtenues avec le sulfate d'aluminium (16 et 32 mg-Al/L) à pH 6,5, C1 était la composante présentant les abattements les plus élevés (58-74%), devant C3 (43-68%) et enfin C2 (35-56%). De plus, la proportion des composantes C1 et C2 a varié avec la dose de traitement appliquée, contrairement à C3 dont l'abattement semble ainsi difficile et peu dépendant de la dose appliquée. Néanmoins, les abattements de l'ensemble des composantes étaient sensiblement plus élevés pour la ressource présentant le COD le plus élevé (13,8 contre 7,7 mg-C/L pour l'autre ressource) ainsi que le SUVA (43 contre 16 L/cm/g-C), la proportion de substances humiques (56%) et leurs poids moléculaires les plus élevés (608 contre 462 g/mol). Ceci suggère ainsi une influence prépondérante de la quantité de matières organiques présentes, de leurs origines et propriétés intrinsèques.

Les travaux menés par Sanchez *et al.* (2014) et Zhu *et al.* (2014), bien qu'ayant obtenu des modèles à 4 composantes, ont présenté des résultats similaires, avec des abattements de l'ordre de 50% pour les



composantes de type Humiques tandis que l'abattement des composantes dominées par la présence de fluorophores de types protéiques reste limité à 30% environ. Dans une étude menée sur deux filières de production d'eau potable, Baghoth *et al.* (2011) ont développé un modèle à 7 composantes dont 5 de types Humiques et 2 de types protéiques. Parmi les 2 composantes protéiques, celle associée aux fluorophores de type Tyrosine était mieux éliminée (20% environ) que celle associée au type Tryptophane (<10% d'abattement). Sachant qu'il est communément admis que les composés organiques fluoresçant dans la zone protéique de type Tryptophane sont constitués de matière fraîchement produite par l'activité biologique tandis que ceux de type Tyrosine sont considérés comme des peptides ayant subi des processus de dégradation (Fellman *et al.*, 2010), ceci semble donc indiquer que les protéines dégradées sont plus faciles à éliminer par coagulation-floculation que leurs précurseurs.

En outre, il n'existe à ce jour pas de données concernant l'étude de la réactivité du chitosan avec les MOD par spectroscopie de fluorescence. Cependant, compte-tenu de la sensibilité de la technique et des informations obtenues dans le cadre des précédentes études réalisées avec les sels métalliques, la spectroscopie de fluorescence, et en particulier l'algorithme PARAFAC, semble donc un outil de choix pour caractériser les MOD, améliorer la compréhension de la réactivité des composites polymères organiques-argiles et essayer d'optimiser le procédé de coagulation-floculation.

## II. Composites polymères organiques-argiles

Les composites organo-argileux, ou « organoclays », sont des matériaux composés d'un substrat argileux et d'un modificateur organique, généralement un polymère. Dans le cas du traitement des eaux, les argiles (de type bentonite riche en montmorillonite) sont combinées avec des polymères, préférentiellement biosourcés et biodégradables comme le chitosan, aux propriétés floculantes. En modifiant les caractéristiques physico-chimiques du polymère et ses propriétés mécaniques, l'argile joue le rôle d'un renfort et d'un lest. Ces matériaux argile-polymère organique sont utilisés comme adsorbants de polluants organiques lors de la clarification des eaux mais peuvent être également employés dans d'autres domaines d'application comme l'emballage alimentaire (Guégan *et al.*, 2018), l'industrie pharmaceutique (Dias *et al.*, 2014 ; Abdeen *et al.*, 2013) ou cosmétique (Jimtaisong *et al.*, 2019).

### II.1. Les polymères organiques

#### II.1.a) Les polymères de synthèse

Les polymères de synthèse sont utilisés aussi bien comme coagulants que floculants pour les procédés de clarification. En coagulation, les molécules organiques de synthèse sont chargées positivement et présentent une masse molaire moyenne située entre  $10^4$  et  $10^6$  Da. Ces réactifs sont sous forme aqueuse et ajoutés directement dans le bassin de traitement. L'avantage des polymères organiques est qu'ils ne modifient que très peu le pH et apportent très peu de salinité, ne nécessitant donc pas de correction avec des réactifs supplémentaires comme pour les sels métalliques. Trois familles principales de polymères organiques sont utilisées pour la coagulation : les mélamineformaldéhydes

(ou mélamineformol, qui n'est pas agréé en France), les épichlorhydrine diméthylamines (ou epi.DMA) ou les poly(chlorure de diallyldiméthyl-ammonium) (ou polyDADMAC). Les floculants cationiques sont généralement le MADAM (Méthacrylate de diméthylamino-éthyle) ou l'ADAM (Acrylate de diméthylamino-éthyle), des copolymères d'acrylamide et d'un monomère N-quaternisé et chlorométhylé cationique mais ceux-ci ne sont pas agréés en France. Les floculants neutre ou non-ionique sont des polyacrylamides, tandis que les floculants anioniques sont des copolymères de l'acrylamide et de l'acide acrylique (Razali *et al*, 2011, Bolto *et al*, 2007).

### II.1.b) Les polymères d'origine naturelle

Extraits de matière animale ou végétale, les coagulants-floculants biosourcés sont aujourd'hui la cible privilégiée des industriels. Ces polymères sont hydrosolubles, peuvent être modifiés chimiquement et possèdent des poids moléculaires inférieurs à ceux des polymères de synthèse, ce qui confère aux polymères biosourcés de moins bonnes propriétés de floculation. Parmi les polymères naturels, les plus courants sont les alginates (Devrimci *et al*, 2012), les amidons (Teh *et al*, 2014), les dérivés de la cellulose (Suopajarvi *et al*, 2013), les gommes (Sen Gupta *et al*, 2005) et le chitosan (Desbrières *et al*, 2018 ; Van Vooren *et al*, 2006 ; Renault *et al*, 2009).

### II.1.c) Le chitosan

#### II.1.c.i. Origine et production

Le chitosan est un polymère dérivé de la chitine (Figure 1-17). Après la cellulose, la chitine est l'un des polymères les plus abondants sur terre et l'un des rares polymères naturels à être cationique (Crini *et al*, 2009 ; Cook *et al*, 1990 ; Marchessault *et al*, 1990). Cette dernière est extraite des carapaces de crustacés, des cuticules d'insectes, de certains champignons et d'algues chlorophycées. Bien que présent dans la paroi de certains champignons et insectes, le chitosan est très peu produit naturellement; par conséquent, la désacétylation de la chitine est sa principale source de production. Parmi toutes les sources de chitine, les quantités les plus importantes sont extraites des carapaces de crustacés et plumes de calmars (20 à 40%) (Tableau 1-3).

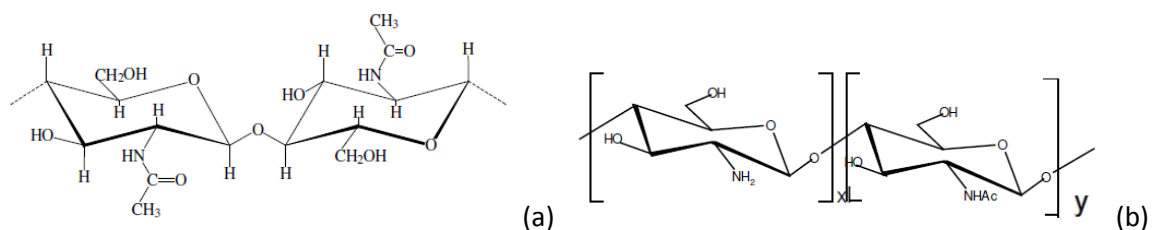


Figure 1-17. (a) Structure de la chitine, (b) structure du chitosan (d'après Islam, 2017)

Tableau 1-3. Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins (d'après Crini et al, 2009)

Sources de chitine	Type de chitine	Pourcentage de chitine
anatifé ( <i>Lepas anatifera</i> )	$\alpha$	7
crabe marbré ( <i>Grapsus marmoratus</i> )	$\alpha$	10
crabe rouge ( <i>Portunus puber</i> )	$\alpha$	10
araignée de mer ( <i>Maia squinado</i> )	$\alpha$	16
homard ( <i>Homarus vulgaris</i> )	$\alpha$	17
petite cigale de mer ( <i>Scyllarus arctus</i> )	$\alpha$	25
langouste ( <i>Palinurus vulgaris</i> )	$\alpha$	32
écrevisse ( <i>Astacus fluviatilis</i> )	$\alpha$	36
crevette ( <i>Palaemon fabricius</i> )	$\alpha$	22
mante de mer ( <i>Squilla mantis</i> )	$\alpha$	24
seiche ( <i>Sepia officinalis</i> )	$\beta$	20
calamar ( <i>Loligo vulgaris</i> )	$\beta$	40

Il existe une multitude de méthodes d'extraction de la chitine et de préparation du chitosan ; cependant, le procédé de fabrication le plus courant pour extraire la chitine consiste en un broyage des déchets de crustacés, puis d'une extraction des protéines par NaOH, suivie d'une déminéralisation par HCl et d'une décoloration par un agent oxydant ( $\text{KMO}_4$ , NaOCl ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Le chitosan est ensuite obtenu par désacétylation en milieu basique de la chitine (Crini et al, 2009) (Figure 1-17).

Les principaux producteurs sont les Etats-Unis, le Canada, l'Inde et le Japon et la production mondiale de chitine est estimée entre 2000 et 3000 tonnes/an dont 60-70% réservé à la production de chitosan. En fonction des caractéristiques et de la qualité du chitosan, le coût du produit est estimé entre 10 €/kg et 20 000€/kg (Crini et al, 2009).

### II.1.c.ii. Structure

La chitine est un polysaccharide linéaire composé d'unités monomères N-acétyl- $\beta$ -D-glucosamine reliées par une liaison glycosidique (1  $\rightarrow$ 4) (Figure 1-17.a). Par désacétylation basique d'une partie des fonctions, le chitosan est un copolymère d'unités N-acétyl- $\beta$ -D-glucosamine et D-glucosamine (Figure 1-17.b). La structure et la qualité du produit fini étant dépendantes de la méthode de production, le chitosan commercial est en réalité un copolymère avec des distributions de motifs aléatoires.

Le chitosan est ainsi caractérisé par deux paramètres primordiaux influençant ses propriétés physico-chimiques, sa biodégradabilité et son activité immunologique : le Degré de Désacétylation (DD) et la Masse Moléculaire (MW). La masse moléculaire du chitosan correspond en réalité à la distribution des masses moléculaires et dépend du procédé de fabrication. La MW du chitosan peut varier de 100 kDa à 1-3 MDa suivant l'application désirée. En traitement des eaux, la MW est généralement comprise entre 100 et 500 kDa (Yang et al, 2016 ; Li et al, 2013 ; Franca et al, 2011 ; Wang et al, 2006 ; Lamarque et al, 2005 ; Anthonsen et al, 1993).

Alvarenga et al. (2011), Crini et al. (2009) et Dos Santos et al. (2009) définissent le DD comme étant le pourcentage massique d'unités monomériques comportant un groupement amino sur une macromolécule de chitosan. Le DD peut être déterminé par spectroscopie infra-rouge ou UV-Visible, par RMN ou par titration acido-basique avec suivi pH-métrique ou conductimétrique (Czechowska-

Biskup *et al.*, 2012). Pour un titrage conductimétrique d'une solution acide de chitosan par NaOH, Alvarenga *et al.* (2011) calculent le DD selon l'équation suivante :

$$DD = \frac{[NaOH] \cdot \Delta V \cdot M_{gluco}}{m(CS)} \times 100 \quad (\text{Eq. 1-1})$$

*DD* : Degré de Désacétylation du chitosan (%)

$M_{gluco}$  : masse molaire du monomère glucosamine ( $M=161$  g/mol)

$[NaOH]$  : concentration en NaOH (mol/L)

$\Delta V = V_2 - V_1$  soit la différence des volumes équivalents de NaOH avec  $V_2 > V_1$  (mL)

$m_{CS}$  : masse de l'échantillon sec de chitosan (mg)

Cette formule sera prise comme référence pour la mesure du DD du chitosan dans la partie 2.I.

### II.1.c.iii. Propriétés

- Biodégradabilité

Le chitosan a l'avantage d'être un polymère biosourcé, non-toxique, biodégradable, biocompatible et bioactif (Kean *et al.*, 2010). Ratajska *et al.* (2003) ont étudié la biodégradation de trois échantillons de chitosan (DD=82-87%) en milieu aqueux par des microorganismes présents dans les boues activées de station d'épuration. Pour une dégradation optimale, la température doit se situer entre 30-36°C et plus la masse moléculaire du chitosan est basse, plus le processus est rapide (3 semaines et demie pour 97 kDa, 5 semaines pour 246 kDa et 5 semaines et demie pour 473 kDa à 30°C pour une dégradation à 100%).

- Degré de désacétylation

Le degré de désacétylation est un facteur important de la solubilité du chitosan, de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, de la conformation du polymère et de la viscosité de la solution préparée. En effet, les groupements amines du chitosan lui permettent de se protoner en milieu acide ( $pK_a(R-NH_3^+/R-NH_2)=6,3$ ), le rendant ainsi soluble et capable de former un polyélectrolyte cationique intéressant pour la coagulation-floculation. Par conséquent, le pH du milieu a une forte influence sur les propriétés et la réactivité du polymère : lorsque le pH diminue, la solubilité et la densité de charges positives augmentent. La coagulation-floculation de la bentonite (argile) en eau ultra-pure par CS est ainsi plus performante lorsque le DD augmente (jusqu'à 95 %) et que le pH diminue (jusqu'à pH= 3) (Li *et al.*, 2013). Le polymère peut s'associer de manière sélective avec des espèces anioniques et former des complexes polyanion-polycation. Au-delà d'un pH=6,5, le chitosan précipite (Yang *et al.*, 2016). Selon Darder *et al.* (2003), à pH=5,5, 95% des groupements amino du chitosan sont protonés. Les charges sur la chaîne du polymère peuvent cependant induire des interactions électrostatiques répulsives et ainsi augmenter leur rigidité. La flexibilité des macromolécules est également dépendante de l'encombrement stérique imposé par les liaisons glycosidiques. Grâce à ses nombreux groupements fonctionnels, notamment les groupements hydroxyles, le chitosan peut établir des liaisons hydrogènes ainsi que des liaisons intra et inter-moléculaires (Crini *et al.*, 2009). De ce fait, le chitosan possède des propriétés chélatantes, de rétention d'eau, de complexation et de sorption de molécules ou polymères à caractère anionique.

- Poids moléculaire

Le poids moléculaire est un deuxième paramètre important pour les propriétés du chitosan (CS). En 2007, Guibal *et al.* ont constaté que pour éliminer un colorant anionique (Reactive Black 5) lors d'un procédé de coagulation-floculation, le CS était plus réactif avec un faible poids moléculaire (80 100 g/mol) qu'avec un haut poids moléculaire (308 300 g/mol) à degrés de désacétylation (DD) équivalents. Selon les auteurs, un haut poids moléculaire est lié à une plus faible concentration critique d'étranglement de chaînes. En milieu aqueux, les macromolécules prennent la forme d'une pelote statistique et s'entremêlent du fait de liaisons hydrogène intramoléculaires et de la rigidité intrinsèque des liaisons glycosidiques (Schatz *et al.*, 2004). Ceci engendre une perte de mobilité des chaînes et d'accessibilité aux groupements  $-NH_3^+$  des macromolécules et donc, une perte de réactivité. L'augmentation de la rigidité de la chaîne de CS avec l'augmentation de la masse moléculaire avait été précédemment observée par Ashmore *et al.* (2000). Cependant, Roussy *et al.* (2005) et Chen *et al.* (2003) ont démontré que la coagulation-floculation des particules de bentonite (argile) par le chitosan est meilleure lorsque la masse moléculaire du polymère augmente, à DD équivalents. Cette augmentation de la réactivité est liée à la capacité des longues macromolécules à former des ponts entre plusieurs particules et ainsi se déployer dans le milieu pour être plus linéaires, rendant plus accessibles les fonctions amines. Pour Chen *et al.* (2003), la MW est un paramètre prédominant pour la coagulation-floculation par rapport au DD dont l'effet est plus limité, ce qui implique que le mécanisme de pontage joue un rôle-clé par rapport à la neutralisation de charge. Ceci est également valable en présence de force ionique (eau du robinet) à pH=5 et 7 bien qu'une stabilisation de la réactivité soit observée dès lors que la MW est supérieure à 100 000 g/mol (Roussy *et al.*, 2005).

- Force ionique

La réactivité du chitosan est dépendante de la force ionique du milieu. Tanaka *et al.* (2014) ont observé que des solutions de CS à 4, 10 et 20 g/L forment des agrégats et précipitent dès lors que la concentration en NaCl dans le milieu est supérieure à 0,75 mol/L. En effet, le CS étant un polyélectrolyte, lorsque la force ionique est faible dans le milieu, les fortes interactions répulsives électrostatiques sont prédominantes sur les interactions courtes et non-électrostatiques (interactions hydrophobes polymère-polymère et liaisons hydrogènes), permettant ainsi aux chaînes d'être solubles. Or, en présence d'une forte concentration d'ions  $Cl^-$ , ceux-ci neutralisent les charges cationiques du polymère, réduisant ainsi les interactions répulsives et favorisant l'agrégation des chaînes de CS jusqu'à précipitation. En fonction du polluant à éliminer, l'influence des anions compétiteurs est plus ou moins marquée. Ainsi, pour la sorption de colorants azoïques (Reactive Black 5, Acid Violet 5, Acid Black 1), les ions  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  n'ont aucun effet sur les abattements des colorants tandis qu'il y a une perte d'environ 15% avec  $SO_4^{2-}$  et 50% avec  $HCO_3^-$  (Szygula *et al.*, 2008). La perte de réactivité du chitosan en présence des ions  $HCO_3^-$  est liée à la fois à l'effet de compétition de ces ions avec les colorants de la matrice mais également avec la perte de protonation des fonctions amines du polymère puisque qu'ils augmentent le pH du milieu de 3 jusqu'à 8. Li *et al.* (2013) ont également observé l'impact de la force ionique sur la réactivité de chitosans de divers poids moléculaires et degrés de désacétylation vis-à-vis d'une suspension de bentonite. Pour cela, les essais ont été menés dans une eau de robinet dont les espèces majoritairement présentes sont  $Ca^{2+}$  (18,4 mg/L),  $HCO_3^-$  (35,5 mg/L) et  $SO_4^{2-}$  (27,2 mg/L) (conductivité : 210  $\mu S/cm$ , pH=5). En présence de force ionique, la masse moléculaire du polymère n'a que peu d'influence sur la réactivité du chitosan contrairement aux essais

menés en eau ultra-pure (EUP). Dans le cas du degré de désacétylation, plus celui-ci diminue (95→54%), plus la quantité de chitosan adsorbé sur la bentonite est élevée (6,5-8,0 mg-CS/g-bentonite). Néanmoins, quel que soit le facteur étudié, la capacité de sorption du polymère en présence de force ionique est inférieure aux résultats obtenus en eau ultra-pure ( $Q_{e\ max}=7,0$  mg/g contre  $Q_{e\ max}=7,5-9,5$  mg/g en EUP). La présence d'ions dans la matrice défavorise le déploiement des macromolécules dans le milieu, ainsi que les interactions intermoléculaires au travers de liaisons hydrogènes et entraîne un enchevêtrement des chaînes qui diminue l'adsorption du polymère sur la bentonite, selon les auteurs. Asandei *et al.* (2013) ont démontré que la présence de sulfate de sodium (10-30 g/L) fait chuter de 19% l'abattement de l'Acid Green 9 par le chitosan aux plus fortes concentrations par un effet de compétition avec les ions sodium.

- Etat du réactif (en solution ou sous forme solide)

Enfin, il est à noter que le chitosan présente une meilleure réactivité vis-à-vis d'un colorant anionique (Reactive Black) lorsqu'il est utilisé sous forme dissoute que sous forme sèche (Guibal *et al.*, 2005 et 2007). Sous forme sèche, toutes les fonctions amines ne sont pas réactives car il y a moins de liaisons hydrogènes intermoléculaires permettant aux macromolécules de se déployer. De plus, le réseau poreux rend difficile la diffusion des molécules du colorant (Tableau 1-4). Les mêmes conclusions ont été démontrées par Szygula *et al.* (2008) pour la sorption de trois colorants azoïques (Reactive Black 5, Acid Violet 5, Acid Black 1).

Ainsi, les nombreuses propriétés du polymère font que le chitosan trouve des applications dans plusieurs secteurs : cosmétiques (Jimtaisong *et al.*, 2019 ; Libio *et al.*, 2016), biomédical et pharmaceutique (Xing *et al.*, 2019 ; Kalantari *et al.*, 2018 ; Mittal *et al.*, 2018), matériaux (Nowacki *et al.*, 2019 ; Saengprachum *et al.*, 2019), agroalimentaire (Kamdern *et al.*, 2019 ; Mujtaba *et al.*, 2019) et traitement des eaux.

#### II.1.c.iv. Application en traitement de l'eau

Le chitosan est un bon candidat pour le traitement de l'eau grâce à ses propriétés chélatantes, polyélectrolytes et complexantes. Ainsi, il est particulièrement utilisé comme coagulant et sorbant pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées, comme agent chélatant de métaux lourds ou de cations pour les eaux de piscine et comme agent de déshydratation des boues en études laboratoires (Mohammadzadeh Pakdel *et al.*, 2018 ; Sarode *et al.*, 2018 ; Wei *et al.*, 2018).

En coagulation-floculation, le chitosan permet d'éliminer aussi bien les matières organiques que minérales, ainsi que certains microorganismes. Plusieurs études ont démontré que le chitosan est efficace pour l'abattement de la turbidité, la sorption des matières organiques, de l'arsenic, des colorants, des algues et des métaux (Perez-Calderon *et al.*, 2018 ; Annaduzzaman, 2015 ; Fabris *et al.*, 2010 ; Guibal *et al.*, 2006 ; Katarina *et al.*, 2005 ; Vogelsang *et al.*, 2004 ; Divakaran *et al.*, 2002). Les données relatives à ces études sont résumées dans le tableau 1-4. Dans certains cas, le chitosan présente même des capacités de sorption supérieures à celles de matériaux classiques, comme les

charbons actifs (Chiou *et al*, 2004). Par ailleurs, les boues formées après clarification sont plus compactes avec du chitosan qu'avec du sulfate d'aluminium à leurs doses optimales respectives (Bergamasco *et al*, 2011).

Néanmoins, le chitosan utilisé comme seul coagulant-floculant pose plusieurs difficultés : en fonction du milieu à traiter ses capacités de sorption sont limitées, les floccs de dimensions et de densité trop faibles ne sédimentent pas suffisamment rapidement. Ainsi, la fraction résiduelle de chitosan (sous forme dissoute ou de microflocs) dans les eaux traitées pourrait conduire à des problèmes de colmatage accéléré des filtres à sable ou des membranes, à des phénomènes d'obstruction de pore sur les filtres à charbon actif et à la formation de sous-produits toxiques lors de l'étape finale de chloration (Li *et al*, 2017 ; Ang *et al*, 2015 ; Capelete *et al*, 2013). De plus, ce polymère étant biodégradable, cette fraction résiduelle pourrait servir de support à la reviviscence bactérienne dans les réseaux de distribution de l'eau potable, sous forme de Carbone Organique Dissous Biodégradable (CODB). Pour optimiser la réactivité du chitosan, plusieurs modifications chimiques ont été proposées en fonction du type de polluant à éliminer. Ainsi, les modifications chimiques les plus courantes sont l'oxydation, l'étherification/amination, l'estérification, l'acylation ou encore la copolymérisation par greffage (Tabriz *et al*, 2018 ; Yang *et al*, 2016 ; Bratskaya *et al*, 2009). Par exemple, Yang *et al*. (2011, 2014) ont modifié le chitosan par des réactions d'étherification et d'amination avec du 3-chloro-2-hydroxypropyl triméthylammonium chloride (CTA) et de l'acide monochloracétique pour lui donner des propriétés amphotères (Figure 1-18.). Ce nouveau coagulant-floculant (CMC-CTA, Figure 1-18) s'est avéré plus stable en présence de force ionique sur une large gamme de pH et plus soluble que le chitosan. Lors d'essais pilote avec une eau de rivière (Yangtze, Chine), le CMC-CTA s'est avéré plus efficace dans l'abattement de la turbidité (88,4 %) que les autres coagulants de référence comme l'aluminium (60,0%), le PolyDADMAC (82,8 %) ou le sulfate polyferrique (85,1 %) sur une large gamme de pH. Le caractère amphotère du CMC-CTA lui permet également d'éliminer davantage de MON.

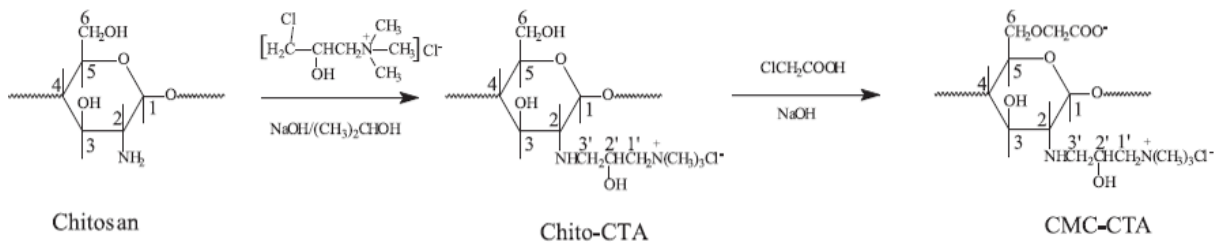


Figure 1-18. Synthèse du CMC-CTA à partir du chitosan (Yang *et al*, 2011, 2012)

Partie 1. Synthèse bibliographique

Tableau 1-4. Ensemble des études et résultats portant sur la réactivité du chitosan et l'élimination de polluants en milieu aqueux

Références	Adsorbants	Polluants	Dose de traitement (mg/L)	Quantité éliminée Qe (pH)	Abattement (%) (pH)
Guibal et al. (2005, 2007)	Chitosan sous forme solide et sous forme aqueuse (MW : 125 000g/mol ; DD : 87%)	Reactive Black (colorant anionique)	CS solide : 5 mg/L  CS aqueux : 5 mg/L	CS solide : 0,12 mol-RB/mol-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  CS aqueux : 0,2-0,3 mol-RB/mol-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>  à Ce=25 mg/L, pH=3	
Chiou et al. (2004)	Billes de chitosan réticulé (MW : 200 000 g/mol ; DD : 95,5%)  Charbon actif commercial (CAC)  Chitine	Colorants anioniques (RB2, RR2, RY2, RY86) et colorants acides (AO12, AR14, AO7)	CS: 2 g-CS/L	CS : 1911-2498 g/kg (pH=3-6) ; 0-1200 g/kg (pH=6-8)  CAC: 50-700 g/kg (pH=3-8)  Chitine: 50-200 g/kg (pH=3-8)	
Huang et al. (2017)	Membranes de chitosan réticulé	Methyl Orange	CS : 4 g/L	89,29 mg/g (293 K), 130,9 mg/g (303 K) et 180,2 mg/g (313 K)  (pH non ajusté, ≈5,5)	
Zemmouri et al. (2012)	Chitosan (DD=85%)  sulfate aluminium (AS)	Matière Organique Naturelle (MON) (barrage Keddara, Algérie)	CS : dose 1 mg/L  AS : dose 40 mg/L		CS : 16% turbidité (pH=8)  AS : 60% turbidité (pH=8)  CS + AS : 97% turbidité (pH=8)



Partie 1. Synthèse bibliographique

	CS+AS		CS + AS : 2 mg/L CS + 40 mg/L AS		
Garcia et al. (2012)	Chitosan (DD=80%) Sulfate aluminium	MON (rivière Boaco et rivière Juigalpa, Nicaragua)	Alum : 15-75 mg/L CS : 2-10 mg/L		COD pour Boaco : 53,1 % (alum), 59,9 % (CS) (pH=2)  COD pour Juigalpa : 46,7 % (alum), 37,8 % (CS) (pH=2)
Sun et al. (2008)	Billes de chitosan en hydrogel (DD=85%)	Acides fulviques (extraction laboratoire)	8 g-bille/L	0,45 (pH=11) -0,7 (pH=4) mg-AF/g (mesures UV <sub>254nm</sub> )	
Ngah et al. (1998)	Chitosan Chitine	Acides humiques commerciaux	Chitine : 1 g/L  CS : 1 g/L	27,30 mg-AH/g (chitine) (pH= 2,4)  28,88 mg-AH/g (chitosan) (pH=3) (mesures UV <sub>420nm</sub> )	80% pour chitine et chitosan (mesure UV)
Roussy et al. (2005)	Chitosan (DD=78-95%, MW: 45 100-230 700 g/mol)	Bentonite	1 mg/L		97% turbidité (pH=5 et pH=7)
Li et al. (2013)	chitosan (DD= 54,6-95,2 % ; MW= 1 500-232 000 g/mol)	Bentonite	20 mg/L		98,4 % turbidité (eau ultra-pure) (pH=3)  99% turbidité (eau robinet) (pH=3-9)

Partie 1. Synthèse bibliographique

Saha et al. (2010)	Chitosan (DD=100%)	Methyl Orange	2 g/L	30,14 $\mu\text{mol/g}$ (i.e 9.86 mg/g) (pH=4)	
Wu et al. (2000)	Billes de chitosan (DD=76,3- 80,9% ; MW= 744 000-793 000 g/mol)	Colorant anionique (Reactive red)	CS : 1 g/L	1106 mg/g (chitosan en billes) 500 mg/g (chitosan en poudre) (pH $\approx$ 5,5)	
Syafalni et al. (2012)	Chitosan + bentonite ; sulfate d'aluminium	MON	CS : 1 g/L Alum : 20 mg/L		98% turbidité (chitosan-bentonite, pH=4-5), 99.1 % turbidité (alum) (pH=7)
Fabris et al. (2010)	Chitosan (DD=85%), aluminium sulfate	MON	CS : 5-10 mg/L Alum : 100-200 mg/L		Turbidité : 89-99% turbidité (chitosan et alum) Couleur : 35-68% (chitosan), 78% (alum) COD : 18,2-20,5% (chitosan), 56,2 % (alum) (pH=6,2)
Rizzo et al. (2008)	Chitosan, sulfate aluminium, FeCl <sub>3</sub>	MON	FeCl <sub>3</sub> : 40-80 mg/L Alum : 40-80 mg/L CS : 1 mg/L		UV : 80% (FeCl <sub>3</sub> à 80mg/L), 70% (alum, 40mg/L), 30% (chitosan, 1 mg/L) COT : 50% (FeCl <sub>3</sub> , 40mg/L), 38% (alum, 80 mg/L), 5% (chitosan, 1mg/L) (pH=5)
Perez-Calderon et al. (2018)	Chitosan (DD=75%, MW=283 000 g/mol)	Reactive Red 195	4 g/L	82,1 mg/g (pH=4)	
Annaduzzaman (2015)	Chitosan (DD=85%)	Arsenic, uranium	60 g/L		As(V) : 90-100% (pH=6) U(VI) : 80-100% (pH=)

Partie 1. Synthèse bibliographique

Katarina et al. (2006)	Résine chitosan réticulé (DD=80%)	Argent (Ag) Cuivre (Cu)	2,7 g/L	0,37 mmol/mL résine (Ag), 0,19 mmol/mL résine (Cu) (pH=5)	
Vogelsang et al. (2004)	Chitosan (DD=51-99%, MW=3 000-400 000 g/mol)	MON	3,5 mg/L		80% (UV), 40% (COT) (pH=5)
Divakaran et al. (2002)	Chitosan	Algues (Spirulina, Oscillatoria, Chlorella)	0,5-1 mg/L		90% turbidité (pH=7)
Szygula et al. (2008)	Chitosan (DD=87%, MW=125 000 g/mol)	Reactive Black 5, Acid Black 1, Acid Violet 5	35-50 mg/L		85-90% en eau ultra-pure, 85-90% en présence de NaCl et NaNO <sub>3</sub> , 75-80% en présence de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30-50% en présence de NaHCO <sub>3</sub> (pH=3)

Note : Lorsque les propriétés du chitosan ne sont pas indiquées (DD, MW), celles-ci n'ont pas été communiquées par les auteurs et/ou les références commerciales ne sont plus existantes.

## II.2. Les argiles phyllosilicates

Les termes « d'argile » (« clay ») et « minéraux argileux » (« clay minerals ») sont généralement confondus dans la littérature suite à un manque de consensus entre les experts du domaine bien qu'ils recouvrent des définitions distinctes (Guggenheim et Martin, 1995). Bruts, les minerais d'argiles sont un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines. Dans ce manuscrit, le terme « d'argile » est assimilé aux minéraux argileux. Les argiles sont des minéraux de faible taille (< 2-4  $\mu\text{m}$ ), disponibles en abondance et peu coûteux (Lagaly, 2013). Elles suscitent un grand intérêt de par leurs importantes surfaces spécifiques, la présence de charges électriques sur cette surface et l'échange de cations interfoliaires. Ces ions compensateurs confèrent aux argiles leurs propriétés hydrophiles (Lagaly, 2013 ; Decarreau, 1990). Les divers minéraux argileux sont ainsi classifiés en fonction de leurs structures et leurs propriétés (Figure 1-19) (Bailey, 1980). La Montmorillonite, matériau argileux principal de ce manuscrit, appartient à un sous-groupe des argiles phyllosilicates (Figure 1-19).

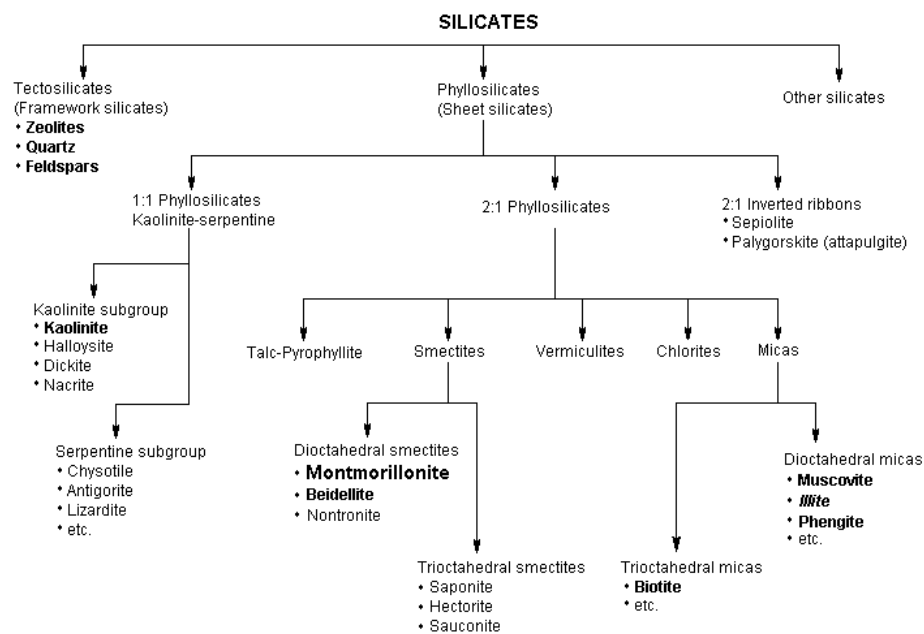


Figure 1-19. Classification des silicates (d'après Bailey, 1980)

### II.2.a) Structure et propriétés des argiles phyllosilicates et de la Montmorillonite

#### II.2.a.i. Structure générale des argiles phyllosilicates

Les phyllosilicates sont constitués de feuillets silicates séparés par un espace interfoliaire, les feuillets étant eux-mêmes constitués de couches (Figure 1-20) (Salam *et al*, 2015). La présence d'un cation coordonné à quatre atomes d'oxygène forme un tétraèdre qui est lié au tétraèdre adjacent par le partage de trois oxygènes basaux. L'ensemble forme une couche tétraédrique (T). Le quatrième oxygène est relié à une couche octaédrique (O) qui, elle, est constituée de cations coordonnés à six atomes d'oxygène. Pour les tétraèdres, les cations les plus courants sont  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour les octaèdres, il s'agit d' $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  (Lagaly *et al*, 2013 ; Thomassin *et al*, 2008). En fonction de leur structure (1:1 ou 2:1), les phyllosilicates s'organisent en plusieurs groupes. La structure 1:1 correspond à la répétition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (TO) tandis que

pour la structure 2:1, la couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques (TOT) (Figure 1-20). Ces structures 1:1 et 2:1 forment des feuillets empilés les uns sur les autres et séparés par une épaisseur appelée distance interfoliaire (Caillère et al, 1982). Dans le cadre de cette thèse, les minéraux argileux considérés sont de type 2:1.

Un feuillet TOT peut être électriquement neutre ou chargé négativement en fonction de substitutions  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  (couche tétraédrique) ou  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (couche octaédrique) (McBride, 1994). Dans le cas d'un feuillet électriquement chargé, la structure est rendue neutre par la présence de cations compensateurs facilement échangeables dans les espaces interfoliaires.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont les cations interfoliaires les plus courants. Ainsi, la pyrophyllite (de formule  $\text{Si}^{4+}_4 \text{Al}^{3+}_2 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) et le talc (de formule  $\text{Si}^{4+}_4 \text{Mg}^{2+}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) ont des feuillets électriquement neutres tandis que les autres groupes (smectites, vermiculites, micas et chlorites) ont des feuillets chargés négativement. Les phyllosilicates sont ainsi classifiés en fonction de la charge globale du feuillet (Bailey *et al*, 1980 ; Brindley, 1966). La Capacité d'Echange Cationique (CEC) permet de caractériser les minéraux argileux et est définie comme étant la quantité molaire de sites superficiels disponibles aux cations. La CEC s'exprime en quantité de charges par unité de masse (meq/100g) (Schoonheydt *et al*, 2018).

Les minéraux argileux sont ainsi catégorisés en fonction de deux critères : le type de feuillet (épaisseur et constitution) et la charge globale du feuillet (Lagaly *et al*, 2013 ; Bailey *et al*, 1980). Dans ces travaux, l'étude se concentre sur un sous-groupe des smectites et le composé majoritaire des bentonites : la Montmorillonite (MMT).

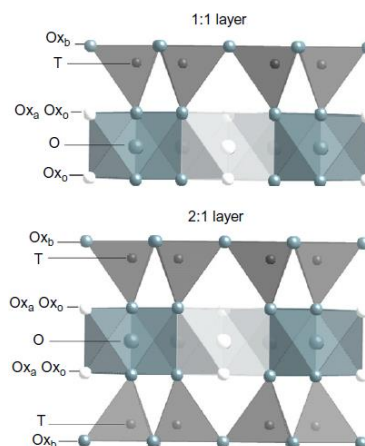


Figure 1-20. Structures 1:1 et 2:1 des phyllosilicates (Handbook of Clay Science, 2013)

### II.2.a.ii. Montmorillonite : structure et propriétés

La montmorillonite (MMT) a pour formule structurale  $(\text{M}^+_{y_1} \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}^{3+}_{2-y_2} \text{Mg}^{2+}_{y_2})\text{Si}^{4+}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  avec  $y$  la charge résultant des sites octaédriques et  $\text{M}^+$  le cation interfoliaire (Figure 1-21). Elle présente une CEC entre 80-120 meq/100g (Gonen *et al*, 2006). Les montmorillonites sont couramment utilisées pour leur très grande surface de contact lorsqu'elles sont dispersées, leurs propriétés de sorption ainsi que leurs capacités d'échange ionique. La surface totale des minéraux argileux comprend deux types de surface : une externe, facilement accessible, et une interne, liée à l'espace interfoliaire développé lors de

l'expansion du matériau. Lorsque les particules sont complètement hydratées, les MMT peuvent atteindre une surface spécifique jusqu'à 500 m<sup>2</sup>/g (Lagaly *et al*, 2013 ; Velde *et al*, 2008). Ainsi, les montmorillonites possèdent une forte capacité de rétention des molécules d'eau, provoquant une variation de leur volume et un gonflement (Gu *et al*, 2019 ; Peng *et al*, 2019 ; Karaborni *et al*, 1996). L'épaisseur de l'espace interfoliaire est ainsi tributaire de l'hydratation du matériau : une MMT saturée en calcium et déshydratée a un espace basal (ou épaisseur de base du feuillet) d'environ 9,7 Å tandis qu'il augmente progressivement à 12,4 Å, 15 Å et 18 Å pour respectivement une, deux et trois couches d'eau autour du cation interfoliaire (à 300K, 1 bar) (Ferrage *et al*, 2005, 2007).

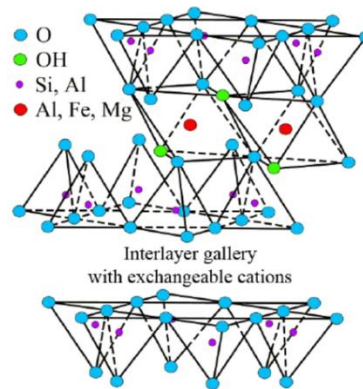


Figure 1-21. Structure de la montmorillonite (Grim, 1962)

L'épaisseur de l'espace interfoliaire varie avec la nature du cation et deux de ses propriétés : le rayon ionique et l'enthalpie d'hydratation (Tableau 1-5) (Tao *et al*, 2010). Plus le rayon ionique du cation sera élevé, plus les interactions entre le cation et le site chargé négativement de l'argile seront importantes et réduiront l'espace interfoliaire (Wu *et al*, 2015). En outre, plus l'enthalpie d'hydratation du cation sera négativement élevée, plus celui-ci sera prompt à être hydraté et à former deux à trois couches d'eau qui participent au gonflement du matériau (Tao *et al*, 2010). Enfin, l'espace basal d(001) est dépendant de l'humidité relative (RH) du milieu : à 0% RH, la MMT saturée en sodium a un d(001)=9,75 Å contre 12,44 Å à 35% RH, 12,47 Å à 60% RH et 15,28 Å à 80% RH (Ferrage *et al*, 2005).

Tableau 1-5. Rayons ioniques, enthalpies d'hydratation des principaux cations interfoliaires et espaces basaux de la montmorillonite saturée par ces cations à température ambiante, 1 bar, 35% RH (d'après Smith, 1977 et Ferrage *et al*, 2005)

Cation	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Rayon ionique (Å)	1,38	1,02	0,72	1,00
Enthalpie d'hydratation (kJ/mol)	-321	-405	-1921	-1577
Espace basal d(001) (Å) (≈35% RH)	11,36	12,44	14,97	14,11

La mesure de la distance basale est généralement réalisée par Diffraction des Rayons X et par l'analyse des diffractogrammes en résultant. Cette distance correspond à la somme de la distance entre deux feuillets de l'argile et l'épaisseur d'un feuillet. La Figure 1-22.a est un exemple de diffractogramme de

la montmorillonite saturée en calcium ou en sodium (mesures à température ambiante, humidité relative non précisée, dépôt orienté ; Tetsuka *et al*, 2018). Par la formule de Bragg (détails en Partie 2.V.1.b.i), la mesure de l'angle de diffraction  $2\theta$  permet de calculer la distance basale du matériau en fonction du cation interfoliaire. Avec une enthalpie d'hydratation plus élevée (Tableau 1-5), le calcium est plus hydraté que le sodium ce qui augmente la distance interfoliaire entre les feuillets.

L'intercalation de molécules organiques entre les feuillets d'une montmorillonite est ainsi dépendante de la nature du cation interfoliaire comme l'ont démontré Wu *et al*. (2015) (Figure 1-22.b). L'intercalation du  $C_{16}MImCl$  (1-Hexadecyl-3-methylimidazolium chloride) est favorisée pour une MMT saturée en sodium plutôt qu'en potassium grâce à de plus faibles interactions entre les ions  $Na^+$  et la structure de l'argile (Energie des forces totales d'interaction  $\Delta E = -855$  eV pour  $Na^+$  contre  $\Delta E = -963$  eV pour  $K^+$ ). Ces interactions faibles sont liées à la forte affinité de  $Na^+$  pour les molécules d'eau, conduisant ainsi à une distance interfoliaire supérieure ( $d=12,66$  Å contre  $d=10,46$  Å pour K-MMT) et permettant un échange d'ions plus favorable entre  $Na^+$  et  $C_{16}MImCl$  qu'entre  $K^+$  et  $C_{16}MImCl$ .

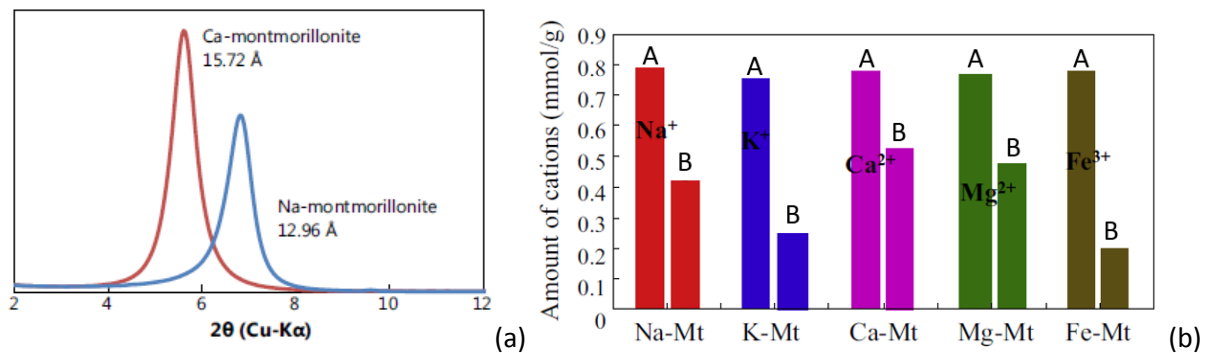


Figure 1-22. (a) Diffractogrammes de la montmorillonite saturée en calcium ou en sodium (Tetsuka *et al*, 2018), (b) quantité de cations intercalés entre les feuillets de MMT (A) et quantité de cations désorbés suite à l'intercalation de  $C_{16}MImCl$  (B)

Grâce à ces propriétés, les minéraux argileux ont la capacité d'interagir avec d'autres espèces, soit dans l'optique d'apporter de nouvelles propriétés à des matériaux, soit pour éliminer des molécules d'un milieu. Ainsi les smectites, et plus particulièrement les montmorillonites, sont utilisées dans le domaine pharmaceutique (Dening *et al*, 2017 ; Sandri *et al*, 2016), pour la confection de nouveaux nanomatériaux (Wypych *et al*, 2018 ; Zamanizadeh *et al*, 2015) ou en traitement de l'eau pour éliminer des colorants (Chaari *et al*, 2019 ; Kausar *et al*, 2018 ; Bentahar *et al*, 2018), des métaux (Yadav *et al*, 2019) ou des bactéries (Unuabonah *et al*, 2018).

## II.2.b) Mécanismes d'élimination des polluants par la MMT

La montmorillonite a la capacité d'éliminer divers types de polluants : les cations métalliques, les composés organiques non-ioniques et les composés organiques cationiques (Churchman *et al*, 2013). Pour cela, plusieurs sites réactifs sont possibles : les sites chargés négativement en surface et compensés par des cations échangeables ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , etc), les bordures des feuillets possédant des groupements silanols ( $-SiOH$ ), aluminols ( $-AlOH$ ) et siloxanes, les ions insaturés de la structure ( $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et les oxygènes chargés négativement de la structure ( $O^-$ ).

L'adsorption des cations métalliques par la MMT est complexe car elle regroupe plusieurs mécanismes possibles pouvant s'effectuer en surface des particules mais aussi au sein de leurs structures (Figure 1-23). Ces mécanismes de fixation peuvent coexister lors de la séquestration d'ions par la montmorillonite : l'échange d'ions, l'échange de ligand, la complexation de surface, la précipitation, l'incorporation, la complexation de sphère interne (inner-sphere) ou externe (outer-sphere) (Zhu *et al*, 2016 ; Churchman *et al*, 2013).

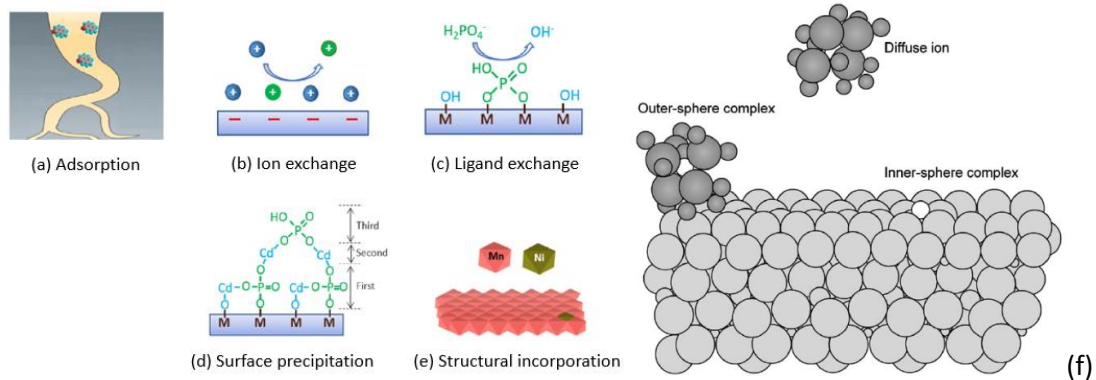


Figure 1-23. Ensemble des mécanismes d'élimination des polluants par la MMT. (a) adsorption, (b) échange de cations en surface du feuillet, (c) adsorption de phosphate sur un (hydr)oxyde métallique par échange de ligands, (d) co-adsorption de cadmium et phosphate en multi-couches à la surface d'un (hydr)oxyde métallique et précipitation, (e) incorporation de nickel dans la structure cristalline, (f) formation de complexes de sphère interne ou externe par rapport à une couche aluminosilicate (Zhu *et al*, 2016 et Churchman *et al*, 2006)

En principe, les composés organiques non-ioniques mais polaires ont la possibilité d'être éliminés par la MMT grâce aux atomes d'oxygène et aux groupements hydroxyles en surface des feuillets silicates, qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec les groupements fonctionnels des composés organiques (Mortland, 1970). Cependant, les charges en surface des particules de MMT confèrent au matériau des propriétés hydrophiles. Les composés non-ioniques entrent ainsi fortement en compétition avec les molécules d'eau pour l'accès à ces sites, conduisant à des capacités de sorption faibles qui nécessitent des modifications en surface des argiles pour favoriser l'élimination de tels composés (Churchman *et al*, 2013, Ceyhan *et al*, 1999).

La MMT est également utilisée dans l'élimination de contaminants organiques et biologiques comme les protéines, les peptides, les amino acides et certaines matières organiques dissoutes (Zhang *et al*, 2019 ; Churchman *et al*, 2013). Les interactions entre les surfaces chargées de la MMT et les ions organiques sont principalement électrostatiques mais des forces non-coulombiennes peuvent également contribuer à la sorption. Les affinités chimiques entre l'argile et l'ion organique sont dépendantes des propriétés de la molécule organique (poids moléculaire, groupes fonctionnels, charges, liaisons  $\pi$ , etc) (Kowalska *et al*, 1994). Ainsi, le procédé d'échange de cations en surface des feuillets, notamment au sein des espaces interfoliaires, est le procédé dominant. Par conséquent, les capacités de sorption de la MMT sont dépendantes du pH du milieu et de la Capacité d'Échange Cationique (CEC) de l'argile (Figure 1-24). Les forces attractives de van der Waals jouent également un rôle dans la sorption des molécules à longues chaînes carbonées, telles que les alkylammoniums (Vansant *et al*, 1972). La complexation en surface et la formation de liaisons hydrogènes peuvent



également participer à l'élimination des polluants en complément des mécanismes majoritaires. L'ensemble des mécanismes de sorption sont dépendants du polluant considéré, de la force ionique, du pH, de la température et des propriétés des sites de sorption (Churchman *et al*, 2013, Abollino *et al*, 2003, Undabeytia *et al*, 2002, 1998). Par exemple, certains auteurs ont observé que les capacités de sorption du phosphate (Perassi *et al*, 2014) ou de l'antibiotique Tétracycline (Parolo *et al*, 2008) étaient décroissantes avec l'augmentation de la force ionique.

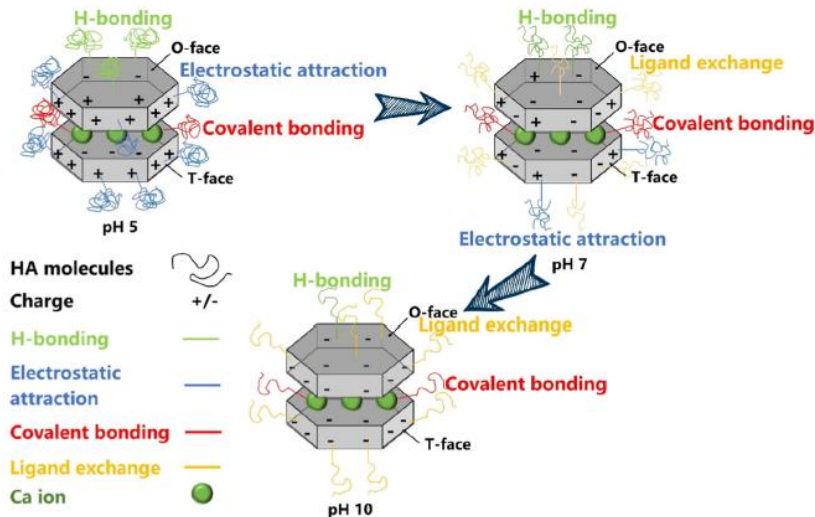


Figure 1-24. Principe des mécanismes de sorption des acides humiques (AH) sur de la montmorillonite saturée au calcium à différents pH (Zhang *et al*, 2019)

## II.2.c) Limites d'utilisation de la montmorillonite en traitement de l'eau

En traitement de l'eau, la montmorillonite est particulièrement sollicitée pour l'élimination des métaux lourds et se révèle efficace (Zhu *et al*, 2016, 2014 ; Gupta *et al*, 2012 ; Srinivasan, 2011 ; Bhattacharyya *et al*, 2007). La capacité de sorption des cations métalliques ne peut cependant excéder la CEC du matériau et se situe autour de quelques dizaines de mg/g (Bhattacharyya *et al*, 2008). La MMT a également été étudiée pour ses capacités de sorption vis-à-vis de colorants cationiques en systèmes modèles dans l'optique d'une application au traitement d'effluents industriels ; ses performances varient de quelques dizaines à quelques centaines de mg/g (Gupta *et al*, 2009 ; Wang *et al*, 2004 ; Kacha *et al*, 1997). Cependant, les propriétés de sorption de la montmorillonite seule ne présentent pas beaucoup d'intérêt pour une filière de traitement d'eau potable. En effet, l'argile ne possède pas de sélectivité particulière vis-à-vis des matières organiques dissoutes, qui pourrait en faire un adjuvant des sels métalliques, et les faibles performances constatées sont liées au nombre de sites réactifs restreint du fait d'une faible densité de charge (Zhang *et al*, 2019, Hermosin *et al*, 1992). Ainsi, Derakhshani *et al*. (2018) ont démontré que la MMT n'élimine au maximum que 20 mg/g-MMT d'acides humiques (AH) en solution à pH=3. Par ailleurs, plus le pH augmente et plus les capacités de sorption décroissent par l'augmentation d'interactions de forces répulsives, car les groupements fonctionnels phénoliques et carboxyliques, abondants au sein de ces composés, sont déprotonés. De même, les capacités de sorption se trouvent réduites lorsque la concentration en AH du milieu diminue, à cause de la limitation du nombre de collisions possibles.

De ce fait, lorsqu'il s'agit de traitement d'eau potable, les recherches scientifiques ont toutes visé à modifier la MMT pour lui apporter de nouvelles propriétés (Zhu *et al*, 2017 ; Srinivasan, 2011). Les principales modifications testées sont (1) un traitement thermique couplé à un traitement acide pour modifier les propriétés de surface (Toor *et al*, 2015 ; El Mouzdahir *et al*, 2010), par exemple pour éliminer un colorant anionique comme le Methyl Orange (Teng *et al*, 2006), (2) la formation de complexes organo-argileux par l'intercalation de molécules organiques entre les feuillets (Wang *et al*, 2008, 2004 ; Andini *et al*, 2006 ; Shen *et al*, 2004), (3) la formation de complexes inorgano-argileux (Na *et al*, 2010 ; Yuan *et al*, 2009 ; Saha *et al*, 2002, 2001 ; Matthes *et al*, 1999) ou (4) la formation de complexes multi-fonctionnels inorgano-organo-argileux (Hu *et al*, 2011 ; Zhu *et al*, 2007 ; Ma *et al*, 2006). Les méthodes de préparation et propriétés des complexes organo-argileux, notamment polymères-montmorillonite et plus particulièrement chitosan-montmorillonite, sont plus amplement détaillées dans la Partie 1.II.3.

### II.3. Composites polymère organique-argile

Les interactions entre les argiles et les polymères font l'objet d'études depuis 70 ans, l'un des premiers travaux étant celui de Bower (1949) sur l'adsorption de molécules d'ADN sur la montmorillonite. Les hybrides montmorillonite-chitosan font l'objet d'une attention particulière depuis ces dernières années, notamment pour leurs propriétés biosourcées et biodégradables (Pereira *et al*, 2017 ; Thakur *et al*, 2016). Plusieurs méthodes sont envisageables pour préparer les composites polymère-argile. Le mélange en solution, la polymérisation *in situ* et le mélange à l'état fondu sont les plus courantes (Pavlidou *et al*, 2008). Les techniques peuvent être utilisées indépendamment ou combinées (Alexandre *et al*, 2000).

#### II.3.a) Préparation des hybrides

##### II.3.a.i. Mélange en solution

Le mélange en solution aqueuse est une technique qui repose sur une intercalation *in situ* des macromolécules de polymère entre les feuillets d'argile (Figure 1-25.c). Les cations inorganiques compensateurs des feuillets sont échangés avec les fonctions chargées positivement des polymères organiques, présents sous forme dissoute (Cui *et al*, 2015).

Pour faciliter l'intercalation des macromolécules entre les feuillets, il est possible d'intercaler en premier lieu un tensioactif cationique par un processus d'échange d'ions afin d'augmenter l'épaisseur de l'espace interfoliaire. Cet ajout de tensioactif est d'autant plus intéressant lorsqu'il permet de modifier les propriétés de surface de l'argile pour la rendre compatible avec un polymère d'intérêt, notamment si celui-ci n'est pas cationique (Zhu *et al*, 2017). C'est le cas, par exemple, de polymères biosourcés comme la cellulose, la gélatine ou l'acide polylactique. Par ailleurs, cette technique « douce » ne nécessite pas de conditions extrêmes, ce qui en fait une méthode d'intérêt. Kumar *et al*. (2012) ont ainsi formulé un bio-adsorbant à partir de MMT et de cellulose en utilisant un tensioactif ammonium quaternaire (Cetyltriméthylammoniumbromide, CTAB) dans l'objectif d'éliminer le chrome (VI) des eaux usées industrielles. Zhu *et al*. (2017), quant à eux, ont intercalé de l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) et du chitosan pour obtenir un adsorbant multifonctionnel :

par des interactions hydrophobes, HDTMA participe à l'abattement du phénol (11 mg/g) tandis que des interactions électrostatiques et hydrophobes avec le chitosan sont à l'origine de l'abattement du Crystal Violet (350 mg/g), du Congo Red (240 mg/g) et du cadmium (6 mg/g). Ainsi, ce composite a l'avantage de pouvoir éliminer différents types de contaminants dans des mélanges complexes.

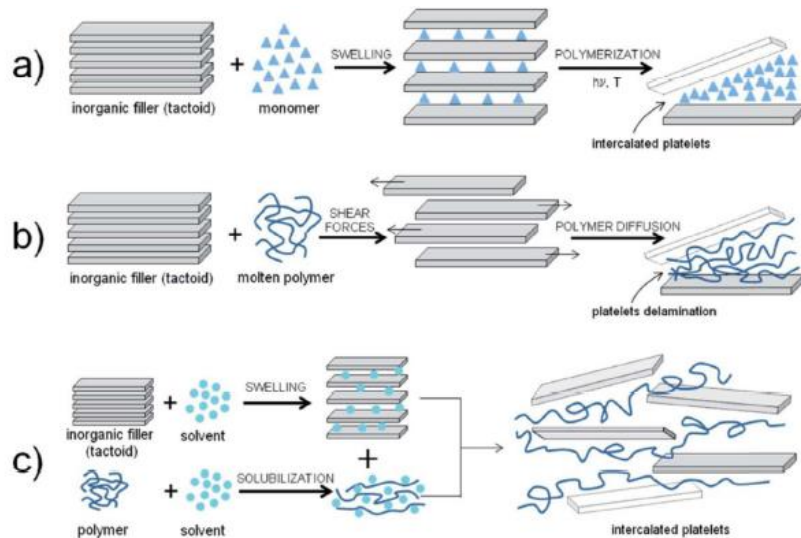


Figure 1-25. Mécanismes de préparation des nanocomposites argile-polymère : (a) par polymérisation *in-situ*, (b) par mélange à l'état fondu, (c) par mélange en solution (Cui *et al*, 2015)

### II.3.a.ii. Polymérisation *in situ*

Lors du procédé de polymérisation *in situ*, l'argile est plongée dans une solution de monomère et gonfle (Figure 1-25.a). Le gonflement permet alors au monomère de s'insérer entre les feuillets. L'amorçage de la polymérisation peut être réalisé par différents promoteurs : chauffage, irradiation, diffusion d'un amorceur, échange cationique ou catalyseur préalablement fixé dans l'espace interfoliaire. Rehab *et al.* (2007) ont utilisé cette technique pour fabriquer un nanocomposite à base de polyuréthane et de MMT, la présence du minéral argileux améliorant les propriétés thermiques et mécaniques du matériau fini. Le diisocyanate, ajouté au goutte à goutte, est l'amorceur de la réaction de polymérisation.

### II.3.a.iii. Mélange à l'état fondu

Le mélange à l'état fondu est la méthode la plus courante dans l'industrie des matériaux. L'argile, préalablement modifiée ou non, est mélangée avec une matrice polymère à l'état fondu. Les macromolécules pénètrent alors les espaces interfoliaires et forment soit un composite intercalé (succession de couches feuillets-macromolécules empilées), soit un composite exfolié (les feuillets d'argile ne sont plus empilés mais dispersés dans la matrice polymère) (Figure 1-25.b). Di *et al.* (2013) ont mélangé à l'état fondu du polycaprolactone (PCL) biodégradable et de la MMT pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du matériau.

#### II.3.a.iv. Synthèse « template » ou technologie sol-gel

La technique sol-gel repose sur la formation *in situ* des silicates. Les blocs élémentaires de constitution des silicates sont présents en solution aqueuse avec le polymère qui aide à la nucléation et la croissance de la structure cristalline hôte. Le procédé repose sur des forces d'auto-assemblage. A mesure que les cristaux inorganiques grandissent, le polymère se retrouve piégé entre les couches d'argile. Cette méthode a notamment été utilisée pour la synthèse de nanocomposites à double couche à base d'hydroxydes. Les désavantages de cette méthode sont l'utilisation de températures élevées, susceptibles de dégrader le polymère, et l'agrégation des couches de silicates pendant leur croissance (Qian *et al*, 2008).

#### II.3.a.v. L'exfoliation-adsorption

A l'aide d'un solvant approprié, dans lequel le polymère est soluble, les argiles phyllosilicates sont exfoliées en mono-feuillets. Le polymère s'adsorbe ensuite à la surface des feuillets. Lorsque les composites sont précipités ou que le solvant est évaporé, les feuillets se rassemblent pour retourner à une structure ordonnée multicouches, piégeant les macromolécules dans les espaces interfoliaires (Beyer *et al*, 2002).

### II.3.b) Structure des nanocomposites

#### II.3.b.i. Intercalation, exfoliation et délamination

En fonction de la technique de préparation employée, les composites peuvent atteindre trois types de structures distinctes, chacune apportant des propriétés et réactivités propres (Figure 1-26) (Arora *et al*, 2010 ; Pavlidou *et al*, 2008). Lorsque la phase organique du polymère et la phase minérale de l'argile ne sont pas miscibles, elles forment un système aux propriétés proches de celles d'un microcomposite (Figure 1-26.a). Dans le cas de la Figure 1-26.b, les feuillets de silicates sont exfoliés et sous forme de monocouches dans une matrice de polymère homogène. Enfin, lorsque les macromolécules s'intercalent entre les feuillets sans que l'augmentation de la distance basale n'annule les interactions entre feuillets, le nanocomposite maintient une structure multicouches, alternant entre une phase polymérique et une phase minérale. A l'intérieur des feuillets, les macromolécules peuvent s'organiser en monocouche, bicouche ou pseudo-tricouche (Figure 1-26.c).

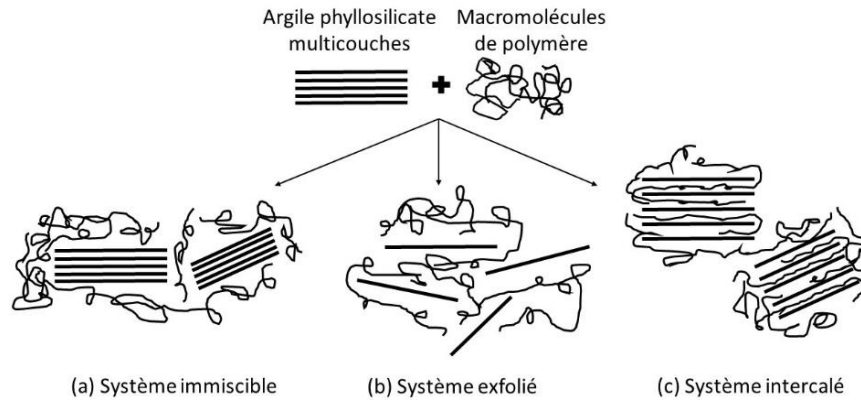


Figure 1-26. Structures des composites argile-polymère : (a) nanocomposite formé de deux phases non miscibles, (b) nanocomposite avec exfoliation des feuillets d'argile, (c) nanocomposite avec intercalation du polymère dans les feuillets d'argile (adapté d'Arora et al, 2010)

### II.3.b.ii. Paramètres d'influence sur la formation de composites

Dans le cadre de l'utilisation du procédé de mélange en solution aqueuse pour la formation des composites polymère-argile plusieurs facteurs peuvent influencer la structure et les propriétés physico-chimiques du composite. Dans la bibliographie, les principaux paramètres documentés sont : le ratio polymère/argile, la nature de l'argile, les propriétés du polymère (masse molaire et degré de désacétylation pour le chitosan), la composition ionique et le pH de la phase aqueuse, ainsi que la température et l'agitation du mélange.

- Ratio polymère/argile :

Darder *et al.* (2003) ont étudié l'intercalation de chitosan entre les feuillets de la montmorillonite (sodique), dont une représentation schématique est donnée Figure 1-27. Le chitosan, sous sa forme dissoute en solution aqueuse acide, est cationique et ses fonctions ( $-\text{NH}_3^+$ ) viennent se substituer aux ions sodium compensateurs dont l'argile était initialement saturée. L'épaisseur de l'espace interfoliaire augmente avec la présence d'une ou deux couches de macromolécules intercalées sous l'effet de l'augmentation du ratio polymère sur argile. Cette évolution de structure est identifiable et quantifiable avec une analyse de Diffraction des Rayons X (DRX). Ainsi, considérant que l'épaisseur d'un feuillet silicate est de  $9,6 \text{ \AA}$  et ayant déterminé que l'épaisseur d'un espace interfoliaire (distance entre deux feuillets + épaisseur d'un feuillet) occupé par le chitosan vaut  $3,8 \text{ \AA}$ , les auteurs ont estimé que des hybrides avec des distances interfoliaires entre  $13,9$  et  $14,5 \text{ \AA}$  sont composés d'une monocouche de chitosan intercalé (ratio polymère/argile variant de  $0.25:1$  à  $0.5:1$ ) tandis que pour  $d=16,9-20,9 \text{ \AA}$  les macromolécules s'organisent en bicouches (ratio polymère/argile variant de  $1:1$  à  $10:1$ ). Cette structure bicouche en fonction du ratio polymère/argile a également été observée par Silva *et al.* (2012) avec une MMT sodique (CEC=90 meq/100g) en présence de chitosan. La première couche de macromolécules résulte d'interactions électrostatiques entre les groupements ammonium chargés positivement du chitosan et les sites chargés négativement en surface des feuillets. En revanche, la deuxième couche est établie par des liaisons hydrogènes entre les groupements amino et

les fonctions hydroxyles des chaînes de polymère. Les auteurs notent, par ailleurs, que la structure des composites dépend du ratio massique chitosan/MMT : les diffractogrammes indiquent que les ratios 10:1 et 5:1 sont propices à des structures presque « exfoliées » tandis que le ratio 1:1 aboutit à une structure intercalée.

L'arrangement des chaînes de polymère entre les feuillets en couches superposables reste cependant une hypothèse propre établie par les différents auteurs à partir des mesures d'épaisseurs des feuillets silicates et des distances interfoliaires des composites par DRX. Ainsi, dans une autre étude, Okuyama *et al.* (1997) ont observé que l'épaisseur d'un interfoliaire occupée par une chaîne de chitosan est de 8,95 Å, contre 3,8 Å pour Darder *et al.* (2003), dont la valeur est plus proche de la chitine avec  $d=4,74$  Å selon Minke *et al.* (1978). De ce fait, l'interprétation sur l'organisation des macromolécules entre les feuillets de la MMT peut être sujet à débat.

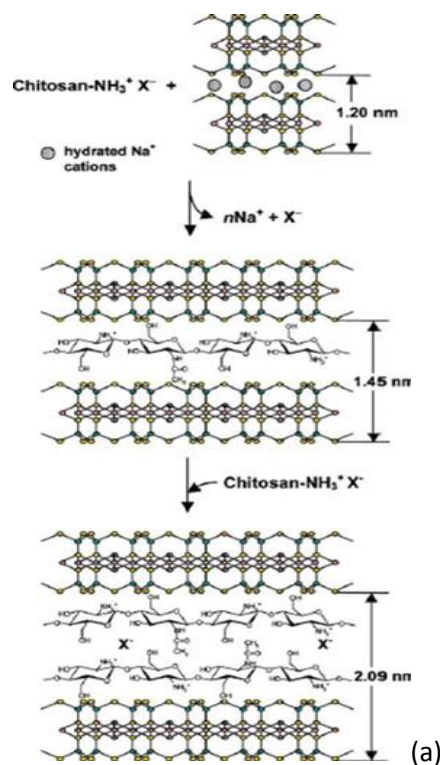


Figure 1-27. Intercalation des macromolécules de chitosan cationique entre les feuillets de montmorillonite par échange d'ions (Darder *et al.*, 2003)

- Nature de l'argile :

Rytwo *et al.* (2011, 2012 et 2013) ont testé la préparation de composites chitosan ou PolyDADMAC-argiles à partir de deux types d'argiles : la sépiolite et la montmorillonite. La sépiolite est caractérisée par l'absence de gonflement et de cation échangeable contrairement à la montmorillonite. Ces auteurs ont observé que la structure du composite varie selon la nature de l'argile utilisée. Une structure intercalée avec une augmentation de l'espace interfoliaire selon le ratio CS/argile a été observée pour le composite à base de montmorillonite, tandis que la structure aciculaire (en forme "d'aiguille") est conservée pour ceux à base de sépiolite. Ainsi, l'augmentation du ratio polymère/argile ne modifie pas la structure de la sépiolite car le polymère ne pénètre pas l'interfoliaire (pas de variation observée par DRX :  $d=12,1$  Å). Pour cette dernière, seul un changement de microstructure est perceptible : une

structure floconneuse est obtenue à faible ratio polymère/argile tandis qu'un réseau entrelacé de chaînes polymériques et "fibres" d'argile se forme lorsque ce ratio augmente. Quels que soient le type d'argile ou la nature du polymère utilisés, la charge électrocinétique du composite obtenu est positive et augmente avec le ratio polymère/argile. Cependant, dans les conditions optimales, les différents types de composites ont présenté des performances similaires en terme de réactivité lors du traitement d'effluents industriels. Des rendements d'élimination élevés ont été obtenus sur les matières en suspension (>90%) et dans une moindre mesure sur la turbidité (40%) et la Demande Chimique en Oxygène (DCO) (20-40%) (Rytwo *et al*, 2011). Par ailleurs, ces conditions optimales ont été obtenues à des ratios polymère/argile différents selon l'argile ou le polymère utilisés pour la préparation du composite mais présentant une charge électrocinétique similaire, ce qui indique un rôle important des interactions électrostatiques dans les mécanismes d'élimination des polluants.

Dans une autre étude, Koutsopoulou *et al.* (2020) ont utilisé quatre types d'argiles (deux montmorillonites SWy-2 et SAz-1, une beidellite SBId-1 et une nontronite N Au-1) pour préparer des matériaux composites CS-argiles. Ces travaux ont montré que la charge des feuillets et leur localisation peut influencer l'intercalation du polymère, dans la mesure où la sorption du chitosan a dépassé de près de 20% la CEC pour les deux montmorillonites, tandis que pour la beidellite et la nontronite, celle-ci est restée équivalente ou inférieure à la CEC. Ainsi, il apparaît que les charges tétraédriques (SBId-1 et N Au-1), provenant de la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par des ions trivalents tels que  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , semblent entraver la sorption du polymère. De plus, cet effet est plus marqué dans le cas de la nontronite qui présente des feuillets à plus forte densité de charges négatives, comparativement à la beidellite. A l'inverse, les charges octaédriques (montmorillonites), provenant de la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par des ions divalents tels que  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , semblent plus favorables à la sorption du CS. Cependant, l'impact de la densité de charge est plus prononcé pour ces argiles, en particulier pour les faibles ratios polymère/argile, où la SWy-2 à faible charge permet une sorption plus importante comparativement à la SAz-1 (forte charge).

Par ailleurs, Silva *et al.* (2012) ont démontré que les composites présentent la même structure et les mêmes propriétés mécaniques lorsqu'ils sont préparés avec de la bentonite ou de la montmorillonite, permettant ainsi d'opter pour la solution la moins coûteuse. Ces composites n'ayant cependant pas été testés pour l'adsorption de contaminants en milieu aqueux, la similitude structurale des matériaux ne permet pas d'établir une similitude de réactivité.

- Propriétés du polymère :

Si la taille du polymère intercalé est trop importante, la phase organique n'est pas continue. La répulsion stérique augmente avec la longueur de la chaîne polymérique (Li *et al*, 2012). L'adsorption de monoéthanolamine, qui laisse une partie des groupements siloxane de l'argile libres, est ainsi plus importante que celle de triéthanolamine (Elkhalifah *et al*, 2013). Hu *et al.* (2016) ont également montré qu'un chitosan à chaîne courte peut être fixé sur la montmorillonite en quantité plus importante qu'un chitosan à chaîne longue. Cependant, la longueur de chaîne, qui n'est pas précisée dans l'étude, ne semble pas avoir d'impact significatif sur la distance interfolaire (17,7 Å et 18,0 Å pour les chaînes courtes et longues respectivement).



- Caractéristiques de la phase aqueuse :

Le pH de la phase aqueuse est également un facteur à considérer. Selon Hu *et al.* (2016), sur une gamme de pH entre 3 et 5,5, l'augmentation du pH favorise la sorption du chitosan sur la montmorillonite (0,10 mg/mg à pH=3 contre 0,20 mg/mg à pH=5,5 soit respectivement 61% et 120% de la capacité d'échange cationique CEC de l'argile pour un ratio polymère/argile de 2/1). A pH=5,5, la densité de charge sur les macromolécules est moins importante que pour un pH plus faible, donnant ainsi plus de flexibilité aux chaînes de polymère et favorisant l'intercalation entre les feuillets. Dans cette étude, les macromolécules s'organisent en monocouche dans l'espace interfoliaire.

La présence de force ionique et en particulier de certains ions dans la phase aqueuse lors de la formation des composites peut impacter le processus. En effet, en augmentant la concentration en électrolytes (NaCl, LiCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CsCl) du milieu réactionnel, il a été montré une diminution de la quantité de benzyltriméthylammonium et de benzyltriéthylammonium sorbée sur l'argile. Ceci s'explique par un phénomène de compétition avec le polymère dû à la présence de cations inorganiques pour lesquels l'argile possède une meilleure affinité (effet compétiteur : Cs<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>). Cependant, le type d'anions ne semble pas avoir d'influence sur la sorption du polymère (Polubesova *et al.*, 1997). En dehors de cet aspect quantitatif sur la sorption du polymère, les auteurs ne précisent pas l'effet de ce paramètre sur les structures obtenues ni sur leur réactivité.

- Conditions du mélange :

Expérimentalement, une enthalpie de Gibbs de -55,6 kJ/mol a été obtenue concernant l'adsorption de chitosan sur de la montmorillonite, ce qui semblerait indiquer qu'elle est irréversible et endothermique (Darder *et al.*, 2003). Certains auteurs utilisent une agitation prolongée (48h) et une température élevée (≈50°C) pour favoriser l'intercalation du polymère (Darder *et al.*, 2003), car cette dernière est influencée par les mécanismes diffusionnels. Cependant, l'impact des aspects cinétiques mis en jeu dans la préparation des composites sur leur structure n'a pas été étudié.

### II.3.c) Applications industrielles

Les composés organo-argileux trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétique. Dias *et al.* (2014) ont mis au point un nanocomposite de chitosan et de montmorillonite pour l'encapsulation de vitamine E dans l'objectif de fournir un emballage éco-responsable, biodégradable et conservant les nutriments de la nourriture. Un autre type de composite chitosan-montmorillonite a été étudié par Abdeen *et al.* (2013) comme vecteur médicamenteux de l'ibuprofène. Enfin, Jimtaisong *et al.* (2019) ont utilisé les propriétés adsorbantes des matrices chitosan-montmorillonite pour fixer un pigment issu des « bois rouges » et conserver plus longtemps la couleur d'un colorant hydrosoluble à des fins cosmétiques. Les applications en traitement des eaux sont également possibles, en particulier l'élimination des hydrocarbures, métaux ou colorants dans les effluents industriels. Ces applications sont détaillées en Partie 1.III.



### III. Réactivité des nanocomposites chitosan-argile en traitement de l'eau

Dans la littérature, les nanocomposites, notamment préparés à partir de chitosan et de montmorillonite, ont plus largement été étudiés pour leur structure et leurs caractéristiques physico-chimiques que pour leur réactivité et sélectivité vis-à-vis des matières organiques dans les eaux naturelles d'une station de traitement d'eau potable. Les recherches étant encore nouvelles sur le sujet, les études se concentrent principalement sur des eaux constituées d'un colorant. Le colorant étudié peut soit servir de molécule modèle en fonction de sa densité de charge et son caractère aromatique, soit être un polluant cible qu'il est nécessaire d'éliminer dans les effluents industriels, notamment papetiers et textiles. Les études portant sur le traitement d'eaux de rivières et l'élimination des MON seront décrites par la suite. L'ensemble est brièvement résumé dans le Tableau 1-6.

#### III.1. Traitement d'eaux modèles

Les nanocomposites chitosan-bentonite, préparés après une activation préalable par calcination ou traitement micro-ondes du matériau argileux, sont capables d'éliminer entre 86-98% des métaux lourds (Cu, Pb, Cr) dans un milieu aqueux (pH=5) lorsque la dose de traitement est de 1 g/L pour une concentration initiale de 100 mg/L pour chaque polluant (Yu *et al*, 2018).

Pour un colorant anionique comme le Methyl Orange (MO), il est observé que la capacité de sorption d'un composite chitosan-montmorillonite lavé, séché et ajouté sous forme solide ne dépend plus du temps de contact au-delà d'une agitation de 30 min mais augmente fortement avec une hausse de la température grâce à une diminution de la viscosité du milieu favorisant la diffusion des molécules de MO. En revanche, l'augmentation du pH est défavorable à l'élimination du MO car la protonation des fonctions amines diminue. Dans les meilleures conditions (328 K, pH=2, ratio CS/MMT de 2:10), l'hybride chitosan-montmorillonite élimine 123,46 mg/g de contaminant (Umpuch *et al*, 2013). Pour éliminer trois colorants (anionique, cationique et neutre) et des bactéries *E.coli*, il a été constaté que la composition optimale (ratio polymère/argile) de ce même type de composite (lavé, séché, forme solide) est dépendante du polluant à éliminer, les ratios optimum variant entre 1:1 et 1:2 pour 70-99% d'abattement (Lertsutthiwong *et al*, 2012). Cette influence du ratio polymère/argile est également observable sur des composites incluant un troisième composé apportant des propriétés supplémentaires au matériau, comme un tensioactif ou un agent réticulant (Kausar *et al*, 2019 ; Pereira *et al*, 2017), ou qui se présentent sous forme de membranes (Nesic *et al*, 2012). Par ailleurs, dans le cas d'un mélange complexe de contaminants, il existe des effets synergiques ou antagonistes entre les molécules qui rendent le composite sélectif (Pereira *et al*, 2017). En particulier, la présence de métaux lourds ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) induit une compétition entre ceux-ci et le composite formulé (Kausar *et al*, 2019). Le choix de la composition du matériau permet donc de moduler sa réactivité et sa sélectivité en fonction du polluant à éliminer.

Les différentes études menées au cours des dernières années sur des systèmes modèles ont ainsi permis d'identifier les paramètres clés mis en jeu dans la réactivité des nanocomposites chitosan-argile et d'évaluer les capacités de sorption de ceux-ci en fonction de la nature du contaminant. Ainsi, les hybrides s'avèrent être plus efficaces dans des milieux légèrement acides (pH=4-5) et avec un ratio polymère/argile 1:1 ou 1:2 (Kausar *et al*, 2019 ; Yu *et al*, 2018 ; Pereira *et al*, 2017 ; Umpuch *et al*, 2013 ; Lertsutthiwong *et al*, 2012). L'intercalation de chitosan entre les feuillets d'argile permet aux hybrides

d'être à la fois efficaces sur des polluants anioniques, en majorité, et cationiques avec des quantités éliminées à l'équilibre de l'ordre de 200-300 mg/g. Les nanocomposites pourraient même, éventuellement, présenter des propriétés antibactériennes supplémentaires.

Cependant, il est à noter que la présence de cations a tendance à déstabiliser les nanocomposites par effet de compétition au niveau des sites de l'argile chargés négativement et, par conséquent, à inhiber la réactivité des hybrides même à faibles concentrations (Kausar *et al*, 2019). Il a été vu en Partie 1.II.1.c.iii que NaCl peut avoir plus ou moins d'impact sur la réactivité du chitosan suivant le polluant à éliminer mais celui-ci s'avère également un perturbateur de complexes formés avec CS. Ainsi Ding *et al*. (2019) ont observé que les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ont un double effet sur des complexes chitosan-caséine préparés en milieu aqueux. Dans un premier temps, les ions compétiteurs Cl<sup>-</sup> neutralisent les charges en surface des complexes, diminuant les interactions électrostatiques répulsives et favorisant la sédimentation des complexes. Dans un deuxième temps, les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> cassent les interactions chitosan-caséine en interagissant avec les deux polymères. De ce fait, les complexes chitosan-caséine ne sont stables que sur une gamme étroite de concentration en NaCl située entre 0-150 mmol/L. La force ionique est donc un paramètre non négligeable lors de l'étude de la réactivité de matériaux élaborés avec du chitosan et de la montmorillonite.

### III.2. Traitement d'eaux naturelles

Dans la littérature, les mélanges chitosan-montmorillonite ont été très peu testés sur des eaux naturelles. Pour les quelques cas référencés, les études se sont limitées à des mesures d'abattement de la turbidité, obtenues par un ajout séquentiel ou simultané de chitosan solubilisé et de montmorillonite directement dans l'eau à traiter (pas de formation de composite au préalable). Ces études se sont donc plutôt concentrées sur le rôle joué par la montmorillonite en tant qu'adjuvant de floculation, par augmentation de la charge colloïdale.

C'est principalement la combinaison du chitosan et de la bentonite, dont la composante majoritaire est la montmorillonite, qui a été testée en traitement d'eau de rivière pour mesurer l'abattement de la turbidité. En milieu acide (pH=2-7), 88-97% de la turbidité d'une eau de rivière est abattue lorsque le ratio massique polymère/argile est de 30/70 (dose de 1 g/L, pH=5-7) (Rozainy *et al*, 2014 ; Syfalni *et al*, 2012). Il est observé que grâce à des mécanismes de pontage du polymère sur l'argile, la dose optimale de chitosan est inférieure à ce qui devrait être requis pour une neutralisation complète des charges de la bentonite (Rozainy *et al*, 2014). En revanche, un surdosage de chitosan entraîne une inversion des charges de surface et une stabilisation des floes formés. Par ailleurs, la combinaison du chitosan et de la bentonite se révèle plus efficace que chaque réactif utilisé séparément et légèrement supérieure au sulfate d'aluminium (Syfalni *et al*, 2012). Concernant les boues générées par ce coagulant-floculant, Syfalni *et al*. (2012) établissent que le volume obtenu est plus faible avec la combinaison CS-bentonite (Sludge Volume Index SVI= 3,8) qu'avec le sulfate d'aluminium (SVI=11,6) bien que les auteurs ne précisent pas pour quelle dose de coagulant ils ont effectué cette mesure.

Le chitosan et la bentonite sont donc deux réactifs envisageables pour le procédé de coagulation-floculation sur des eaux naturelles et qui présentent de bonnes performances dans l'abattement de la turbidité lorsqu'ils sont combinés. Cependant, la réactivité de composites chitosan-montmorillonite, notamment sur l'abattement du COD, et la sélectivité de ceux-ci sont encore inexplorés.

## Partie 1. Synthèse bibliographique

*Tableau 1-6. Ensemble des études et résultats portant sur la réactivité de composites à base de chitosan et de montmorillonite et l'élimination de polluants en milieu aqueux*

Références	Adsorbants	Polluants	Dose de traitement	Quantité éliminée Qe (mg/g) (pH)	Abattement (%) (pH)
Yu et al. (2018)	Chitosan-bentonite	Cu(II), Cr(VI), Pb(II) (100 mg/L pour chaque polluant)	1 g/L (ratio massique polymère-argile w=0,1)		95,5 % (Cu), 98,74 % (Cr), 86,18 % (Pb) (pH=5)
Umpuch et al. (2013)	Chitosan-montmorillonite intercalé	Methyl orange (200 mg/L)	0,5 g/L de composite (ratio massique polymère-argile w=0,2)	70-123 mg/g (pH=2)	
Kausar et al. (2019)	Chitosan-argile	Rose RFN (1000 mg/L)	2-10 g/L de composite (ratio massique polymère-argile w=0,05)	17,18 mg/g 0,761 mg/g, 0,735 mg/g, 0,916 mg/g et 0,657 mg/g en présence respectivement de Cd, Pb, Ni, Cu (pH=10)	
Zhu et al. (2017)	Chitosan-HDTMA-montmorillonite	Phénol (100 mg/L), Cd (50 mg/L), Congo Red (CR) (1500 mg/L), Crystal Violet (CV) (1500 mg/L)	Non indiqué (ratio massique polymère-argile w=0,04)	Phénol : 11 mg/g Cd : 9 mg/g CR : 330 mg/g CV : 450 mg/g (pH≈5,5)	
Pereira et al. (2017)	Chitosan-TPP-montmorillonite	Remazol Blue (RB) (500 mg/L)	2,5 g/L de composite (ratio massique polymère-argile w=3)	310 mg/g (pH=3)	

Partie 1. Synthèse bibliographique

				contre 39,0 mg/g pour des minéraux argileux (Silva et al, 2012) ; 211,0 mg/g pour des nanoturbe de carbone fonctionnalisés (Karimifard et al, 2016)	
Hasan et al. (2008)	Chitosan-huile de palme	Remazol Blue (RB) (500 mg/L)	2 g/L de composite (ratio molaire agent réticulant-chitosan =0,5)	423,5 mg/g (pH=6)	
Mirmohseni et al. (2012)	Chitosan-fibres creuses	Remazol Blue (RB) (70 mg/L)	Non indiqué		82,1 % (pH=3,5)
Nesic et al. (2012)	Membrane chitosan-montmorillonite	Bezactiv orange V-3R (80 mg/L)	0,24-0,36 g/L mg de composite (ratio massique polymère-argile w=1,5)	280 mg/g (pH=6)	
Lertsutthiwong et al. (2012)	Chitosan-montmorillonite	Lanaset Red 2B, Maxilon Blue 5G GR, Dianix Yellow Brown SE-R (10 mg/L) et <i>E.coli</i>	4 g/L (ratio massique polymère-argile w=1 et w=2)		Maxilon : 99% (ratio w=2) Lanaset et Dianix: 71-72% (ratio w=1) <i>E.coli</i> : 99% (ratio w=2) (pH=6,8)
Li et al. (2019)	Chitosan-montmorillonite intercalé	Reactive Red 136 (240 mg /L)	0,4 g/L (ratio massique polymère-argile w=0,8)	445,38 mg/g (pH=3)	74,7 % (pH=3)
Jimtaisong et al. (2019)	Chitosan-bentonite	Sappanwood (166 g/L)	100 g/L de composite		81,5% (pH=5,3)
Rozainy et al. (2014)	Chitosan-bentonite	MON (turbidité ≈52 NTU)	1 g/L (ratio massique polymère/argile 30/70)		88-97% turbidité (pH=7,3)

Partie 1. Synthèse bibliographique

Syafalni et al. (2012)	Chitosan-bentonite	MON (turbidité ≈120 NTU)	CS : 1 g/L (ratio massique polymère/argile 30/70)  Alum : 20 mg/L		98% turbidité (chitosan- bentonite) (pH=5)  99.1 % turbidité (alum) (pH=7)
------------------------	--------------------	--------------------------	----------------------------------------------------------------------------------	--	-------------------------------------------------------------------------------------------

## IV. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de faire le point sur les connaissances disponibles concernant une étape cruciale des filières de production d'eau potable à partir d'eaux de surface, la clarification. L'accent a été mis sur les mécanismes mis en jeu au cours du procédé de coagulation-floculation, en relation avec les propriétés des réactifs utilisés (sels métalliques, polymères organiques ou argiles). Leurs avantages et inconvénients ont été soulignés, dans le contexte environnemental et réglementaire actuel.

Bien que l'utilisation du chitosan ait été envisagée en remplacement ou en complément des traditionnels sels métalliques pour réduire l'impact environnemental de ce procédé, celle-ci ne s'est véritablement révélée efficace que sur l'abattement de la turbidité. Malgré de bonnes propriétés floculantes, l'abattement des matières organiques dissoutes par ce réactif est très limité. Les risques de dysfonctionnements des étapes en aval de la coagulation-floculation liés à la présence d'un résiduel de polymère dissous dans l'eau traitée sont importants mais peu abordés dans la littérature : colmatage des filtres et membranes, formation de sous-produits de désinfection... L'étude bibliographique ayant montré que la présence d'argiles peut être favorable au procédé, notamment en améliorant l'abattement de la turbidité et la sorption des composés organiques tout en accélérant la décantation, le couplage chitosan-argiles pour former un matériau aux propriétés hybrides est alors envisagé dans l'étude de ce manuscrit comme une solution durable afin de remédier aux inconvénients cités précédemment. De tels composites sont déjà connus dans la littérature pour leurs propriétés de sorption, principalement vis-à-vis des colorants et éléments métalliques. Ces propriétés étant intimement liées à la structure du matériau, qui est elle-même dépendante des conditions de préparation, il apparaît ainsi envisageable de contrôler la relation structure-réactivité de ces matériaux pour une application donnée. L'utilisation de tels composites en potabilisation des eaux n'a, jusqu'à présent, jamais été envisagée et les principaux verrous scientifiques se concentrent sur la nécessité d'obtenir une teneur en COD de l'eau traitée qui puisse satisfaire aux références de qualité mentionnées dans l'Arrêté du 11 janvier 2007 (COD < 2 mg-C/L). Cette contrainte spécifique au domaine de la potabilisation des eaux nécessite donc de combiner deux propriétés auxquelles les travaux antérieurs ne se sont jamais intéressés :

- le plus large spectre d'action possible du matériau compte tenu de la diversité des MON, afin d'optimiser leur élimination et en particulier celle des composés hydrophiles, connus pour être réfractaires au traitement avec les sels métalliques classiques,
- la meilleure stabilité possible de la structure du composite pour réduire au minimum le relargage de polymère dissous, qui pourrait contribuer à une augmentation du COD de l'eau traitée et donc impacterait négativement les performances globales tout en entraînant de potentiels dysfonctionnements de la filière de traitement par la suite.

Le travail présenté dans ce manuscrit a ainsi pour objectifs :

i) de développer des matériaux hybrides chitosan-montmorillonite combinant efficacité de sorption vis-à-vis des différents constituants des MON et stabilité de la structure du matériau pour résister aux

conditions environnementales variables des eaux naturelles, afin de minimiser le relargage de chitosan dissous,

ii) d'étudier la sélectivité et les performances des matériaux hybrides développés et de les comparer à celles du chlorure ferrique, réactif couramment utilisé en usines de potabilisation, afin d'évaluer le potentiel d'application en conditions réelles de ces nouveaux réactifs.

## **PARTIE 2**

---

# **MATÉRIELS ET MÉTHODES**



Dans le cadre de cette thèse, la méthodologie de travail s'est organisée autour de trois axes principaux présentés en Figure 2-1. Dans un premier temps, le travail de laboratoire s'est focalisé sur la préparation d'hybrides polymère-argile à partir du chitosan et de la montmorillonite. Les hybrides préparés ont été testés comme coagulants-floculants pour le traitement d'eaux modèles (solutions de Methyl Orange, avec ou sans force ionique) afin de déterminer une relation structure-réactivité. Dans un deuxième temps, les hybrides optimisés lors de l'étude en eaux modèles ont été testés pour le traitement de deux eaux de rivières (la Vienne et le Clain) afin de déterminer leur réactivité, leur stabilité et leur sélectivité. Le matériel et les techniques analytiques employés pour répondre aux objectifs des axes de recherche sont présentés dans cette Partie 2.

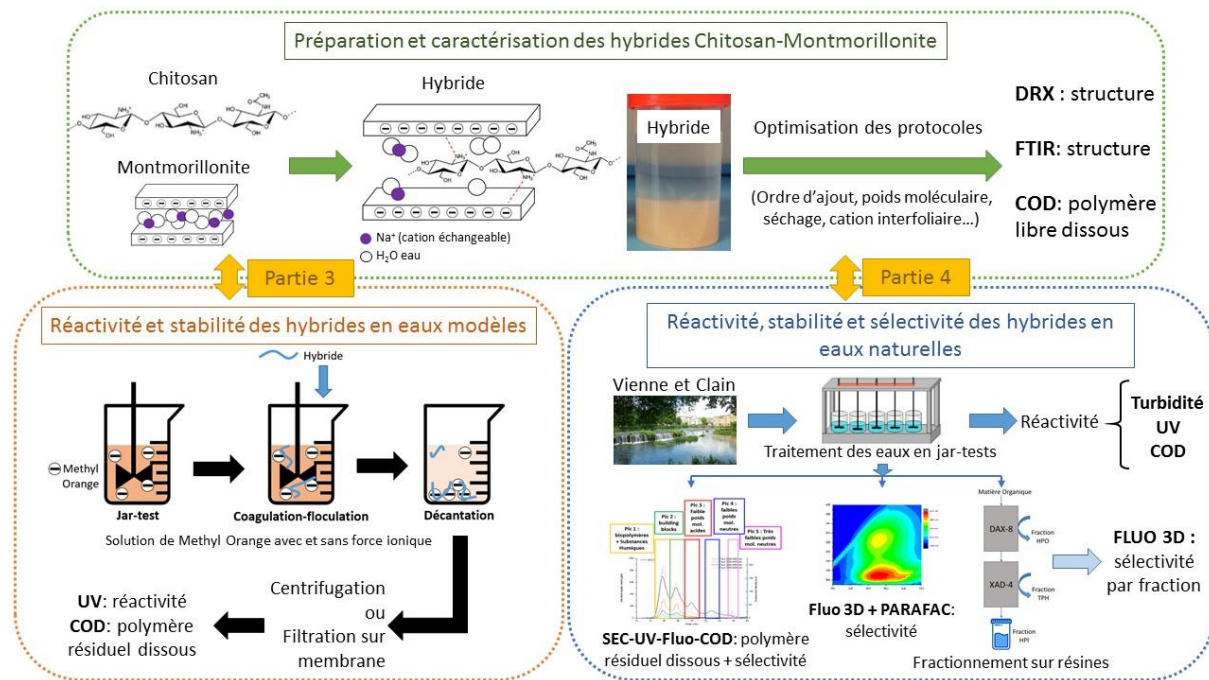


Figure 2-1. Schéma synthétique des méthodes expérimentales mises en place dans ce manuscrit

## I. Préparation et caractérisation des hybrides chitosan-montmorillonite

### I.1. Réactifs utilisés

#### I.1.a) Chitosan

Le chitosan est une poudre commerciale fournie par Sigma-Aldrich ( $pK_a=6,2$  ;  $M_{\text{gluco}}=171,5$  g/mol). Deux formes de chitosan sont utilisées, l'un de Haut Poids Moléculaire (High Molecular Weight, HMW) 310-375 kDa, l'autre de Faible Poids Moléculaire (Low Molecular Weight, LMW) 50-190 kDa. Dans les deux cas, leur Degré de Désacétylation (DD) a été déterminé par un dosage acido-basique et un suivi de la conductimétrie (Figure 2-2 et Tableau 2-1).

Pour ce dosage, 200 mg de chitosan séché ont été dissous dans 40mL de HCl (0,052 M) sous agitation magnétique pendant 2h ( $pH$  initial=2). Au terme de la dissolution, 25mL d'eau ultra-pure ont été ajoutés et le mélange a été titré par NaOH (0,15M) sous suivi conductimétrique (appareil modèle WTW Cond3110 muni d'une sonde TetraCon325, de précision  $\pm 0,5\%$ ). Il est à noter que le suivi du  $pH$  a également été effectué mais que les résultats ne sont pas montrés dans ce manuscrit car n'apportant pas d'informations supplémentaires pertinentes. Les différentes zones observées sur les Figures 2-2.a et b correspondent au titrage des ions  $H^+$  (entre  $V=0$  mL et  $V_1$ ), des fonctions amines  $NH_3^+$  du chitosan (entre  $V_1$  et  $V_2$ ), puis à l'excès des ions  $HO^-$ . La limite de cette technique est la solubilité du chitosan.

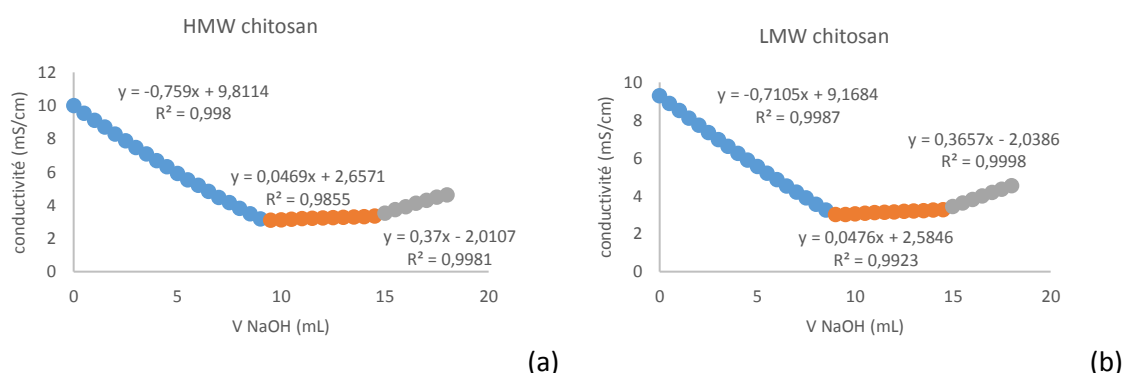


Figure 2-2. Titration conductimétrique du chitosan (a) à haut poids moléculaire (HMW), (b) à faible poids moléculaire (LMW)

Tableau 2-1. Mesures des volumes équivalents lors de la titration par NaOH du chitosan et calcul du Degré de Désacétylation (DD) d'après l'équation Eq. 1-1 donnée en Partie 1.II.1.c.ii

	V1	V2	DD (%) [EQ. 1-1]
HMW CS	8,88	14,45	74
LMW CS	8,68	14,53	76

#### I.1.b) Montmorillonite

La montmorillonite Na-Swy-3 est extraite d'un lot de Bentonite commerciale (Clay Mineral Society, lot Swy-3, Capacité d'Echange Cationique (CEC) : 76,4 meq/100g). Sa formule est  $(Ca_{.12}Na_{.32}K_{.05})[Al_{3.01}Fe(III)_{.41}Mn_{.01}Mg_{.54}Ti_{.02}][Si_{7.98}Al_{.02}]O_{20}(OH)_4$ .

La montmorillonite en poudre est d'abord purifiée par dialyse en eau ultra-pure pour éliminer le gypse naturellement présent (Spectrum Labs™ Dialysis membrane 7000 MW). Pour obtenir une fraction inférieure à 1 µm, 50 g de la montmorillonite purifiée sont mis en suspension par ultrasons dans de l'eau ultra-pure puis centrifugés pendant 4min50 à 900 g (Sorvall™ Legend XFR Thermo Scientific™ ; détermination des valeurs à partir de la loi de Stokes). Pour rendre sodique et homoionique la montmorillonite, la fraction < 1µm est mise en contact 3 fois avec 100 mL d'une solution à 1M de NaCl sur un temps total de 24h. Le même protocole est opéré avec une solution à 1M de KCl pour une MMT homoionique et potassique (MMT(K)). Après contact, la fraction solide est récupérée par centrifugation (34 000 g, 45min) et lavée à l'eau ultra-pure.

Pour éliminer l'excès de NaCl ou KCl restant, la suspension de montmorillonite homoionique est versée dans plusieurs membranes de dialyse (membranes Spectral/Por 1; Standard RC tubing; MWCO : 6-8 kD). L'eau ultra-pure des réservoirs de dialyse est régulièrement changée pendant 2 jours pour favoriser le transfert des ions en excès. Un test au nitrate d'argent permet de vérifier si la dialyse est terminée : en présence de chlorures, le nitrate d'argent précipite. Après dialyse, la concentration des suspensions obtenues est déterminée par des pesées à sec après séchage à l'air libre pendant 24h.

Montmorillonite saturée au sodium (MMT) : 11,82 g/L

Montmorillonite saturée au potassium (MMT(K)) : 9,63 g/L

## 1.2. Protocoles de préparation des hybrides

Les hybrides chitosan-montmorillonite ont été préparés à température ambiante. L'ensemble des paramètres étudiés sont synthétisés dans le Tableau 2-2.

Pour la préparation des hybrides chitosan-montmorillonite, une solution de chitosan à 4,81 g/L est préparée par dissolution de ce réactif dans de l'eau ultra-pure acidifiée par HCl, 1N sous agitation magnétique jusqu'à pH=2. Après complète dissolution, le pH est réajusté à 4,9 par ajout de NaOH, 1N pour se rapprocher des conditions d'essais en jar-tests (pH=5,5). La Montmorillonite sodique est utilisée à une concentration de 11,82 g/L. Le volume final des préparations d'hybrides est de 35 mL.

*Tableau 2-2. Paramètres étudiés pour la préparation des hybrides chitosan-montmorillonite et nomenclature associée (également disponible en page 11 du manuscrit)*

Paramètres		Nomenclature
<b>Ordre d'ajout des composants</b>	Ajout de la suspension de MMT dans la solution de CS	MMT/CS
	Ajout de la solution de CS dans la suspension de MMT	CS/MMT
<b>Protocole de préparation</b>	Direct (« Fast »): Ajout en une fois, agitation manuelle 5min	(F)
	Lent (« Slow ») : Ajout en goutte à goutte par une pompe péristaltique (0,3 mL.min <sup>-1</sup> )	(S)

<b>Ratio massique CS / MMT</b>	3 ratios massiques chitosan/montmorillonite (w/w) : 0,125 ; 0,5 et 1 mg-CS/mg-MMT	w= 0,125 ; w=0,5 et w=1
<b>Nature du cation interfoliaire</b>	Montmorillonite homoionique saturée en ions sodium	MMT
	Montmorillonite homoionique saturée en ions potassium	MMT (K)
<b>Poids moléculaire du chitosan</b>	Haut poids moléculaire : 310-350 kDa	HMW
	Faible poids moléculaire : 50-190 kDa	LMW
<b>Séchage</b>	(« dried ») Etuve, 60°C, 24h	(d)
	(« undried ») Hybride non séché	(ud)

#### I.2.a) Ordre et méthode d'ajout des composants

Deux ordres d'ajout des composants ont été étudiés pour la préparation des hybrides. Dans le cas d'un ajout de la suspension de montmorillonite (MMT) dans la solution de chitosan (CS), l'hybride a pour nomenclature : MMT/CS ; dans le cas d'un ajout de la solution de CS dans la suspension de MMT, l'hybride a pour nomenclature CS/MMT (Tableau 2-2).

La méthode d'ajout des composants s'est effectuée selon deux procédés. En méthode « directe », l'ajout est réalisé par un versement en une seule fois, suivi d'une agitation manuelle pendant 5min et la nomenclature associée est (F). En méthode lente, l'ajout d'un composé à l'autre s'effectue par une pompe péristaltique, au goutte à goutte, à un débit de 0,3mL.min<sup>-1</sup> sous agitation magnétique. Après ajout complet, le mélange est mis sur une table d'agitation pendant 48h. La nomenclature associée à cette méthode est (S).

#### I.2.b) Ratio massique

Les hybrides ont tous été préparés avec une masse en MMT sodique fixe (118 mg dans un volume final de 35 mL de solution) et trois ratios massiques chitosan/montmorillonite ont été étudiés : 0,125, 0,5 et 1 mg-CS/mg-MMT. La nomenclature associée aux ratios massiques est w=0,125, w=0,5 et w=1.

Pour chaque ratio, le nombre de charges des fonctions amines du chitosan peut être rapporté à un pourcentage du nombre de charges négatives de la montmorillonite sodique selon l'équation 2-1 :

$$\frac{n(-NH_3^+)}{n(Na)MMT} \cdot 100 = \frac{m_{CS} \cdot DD}{M_{gluco} \cdot CEC \cdot m_{MMT}} \cdot 100 \quad (\text{Eq 2-1})$$

$n(\text{NH}_3^+)$  : nombre de fonctions amines chargées positivement du chitosan (mol)

$n(\text{Na})_{\text{MMT}}$  : nombre de sites chargés négativement de la MMT sodique (mol)

$m_{\text{CS}}$  : masse de chitosan pour la préparation de l'hybride (g)

$m_{\text{MMT}}$  : masse de MMT pour la préparation de l'hybride (g)

$DD$  : degré de désacétylation du chitosan

$CEC$  : capacité d'échange cationique de la MMT pour la masse  $m_{\text{MMT}}$  donnée (mol/g)

$M_{\text{gluco}}$  : masse molaire moyenne d'une unité glucosamine (171 g/mol)

Le rapport  $n(\text{NH}_3^+)/n(\text{Na})_{\text{MMT}}$  correspond au pourcentage de sites chargés négativement de la MMT en interaction avec les groupements amines du chitosan et a pour nomenclature « %CEC » (Tableau 2-3).

Tableau 2-3. Ratios massiques  $w$  et %CEC étudiés lors de la préparation des hybrides

Ratio massique chitosan/argile= $w$ (g/g)	%CEC
0,125	72
0,5	287
1	574

### 1.2.c) Nature du cation interfoliaire et protocole d'échange

La nature du cation interfoliaire modifiant la distance interfoliaire des feuillets de l'argile et l'accessibilité aux sites chargés négativement (Partie 1.II.2.b), ce paramètre est donc susceptible d'influencer le processus d'intercalation du polymère et donc d'impacter la structure et la réactivité du matériau produit. Pour tester cette hypothèse, deux types de cations ont été expérimentés :  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

Sur l'ensemble des travaux de thèse, la MMT utilisée est homoionique et saturée en ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) et notée MMT. Les essais avec échange d'ions pour une substitution des ions  $\text{Na}^+$  par les ions potassium  $\text{K}^+$  ne concernent que la Partie 3.I.3.a. Dans ces essais, la substitution des ions  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{K}^+$  a été effectué selon deux protocoles distincts.

Dans un premier protocole, les hybrides ont été préparés à partir d'une MMT homoionique et saturée en potassium. Cette argile, notée MMT(K), a été préparée selon la même méthode que celle décrite en Partie 2.I.1.b. La distance interfoliaire d'une MMT saturée au potassium étant de  $d=11,36 \text{ \AA}$  contre  $d=12,40 \text{ \AA}$  à température ambiante et humidité relative (RH) $\approx 35\%$  pour une MMT sodique (Ferrage *et al*, 2007), le protocole a été envisagé afin d'obtenir des structures d'hybrides avec de plus faibles distances interfoliaires en partant de MMT(K) plutôt que de MMT (saturée au sodium) dans l'objectif d'une stabilisation de la structure.

Dans un deuxième protocole, les hybrides ont, dans un premier temps, été préparés selon les protocoles énoncés en Partie 2.I.2.a et b à partir de la MMT sodique. Puis, un volume entre 1-5 mL d'une solution de KCl (1,34 g/L ou 13,44 g/L) a été ajouté à la préparation d'hybride initiale en fonction du pourcentage de la CEC de l'argile que l'on souhaite atteindre (Eq. 2-2). En substituant les ions  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{K}^+$  (vérification par diffraction des rayons X), l'objectif a été de réduire la distance interfoliaire des hybrides constitués pour stabiliser leur structure. Après ajout des solutions de KCl, les préparations sont agitées manuellement pendant 5min.

$$\% \text{CEC} = \frac{n(\text{K}^+)}{n(\text{Na}^+)} \cdot 100 \quad (\text{Eq 2-2})$$

%CEC : la quantité d'ions potassium par rapport à la Capacité d'Echange Cationique de MMT (%)

$n(K^+)$  : le nombre de moles d'ion potassium (mol)

$n(Na^+)$  : le nombre de moles d'ions sodium contenus dans la MMT sodique.

Les volumes de solution de KCl et d'eau en fonction du %CEC souhaité sont répertoriés dans le tableau 2-4.

Tableau 2-4. Volumes et concentrations des solutions de KCl ajoutés dans les préparations d'hybrides en fonction du %CEC choisi.

% CEC	C(KCl) (g/L)	V(KCl) (mL)	V(H <sub>2</sub> O) (mL)
25	1,34	1,3	3,8
50	1,34	2,5	2,5
75	1,34	3,8	1,3
100	1,34	5	0
200	13,44	1	4
300	13,44	1,5	3,5
400	13,44	2	3
1000	13,44	5	0

#### I.2.d) Séchage des hybrides

Les propriétés des biopolymères étant susceptibles de s'altérer lorsque la température augmente, deux conditions de séchage des hybrides ont alors été testées : l'une en utilisant une étuve ventilée à 60°C pendant 24h, l'autre à température ambiante pendant 48-72h en fonction de l'humidité relative. Après séchage, la poudre obtenue est finement broyée au mortier et au pilon puis dispersée dans de l'eau ultra-pure en respectant le ratio solide/liquide de l'échantillon avant séchage. Le mélange est agité manuellement pendant 5min et laissé au repos 24h avant utilisation. Suite à des tests préliminaires, le choix d'un creuset en porcelaine pour contenir la préparation a été retenu.

### I.3. Caractérisation des hybrides

#### I.3.a) Spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

##### I.3.a.i. Principe

La spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique qui a pour objectif de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule (Brügel, 1962). Les liaisons, soumises à un rayonnement électromagnétique dans une gamme de longueur d'onde du centre infra-rouge (entre 2,5  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ ), entrent en vibration. Les fréquences de vibration et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice sont ainsi caractéristiques de certains groupements chimiques. Cette technique est un moyen de caractérisation pour identifier les groupements moléculaires et obtenir des informations microscopiques sur leur conformation et leurs interactions.

### *1.3.a.ii. Application aux hybrides chitosan-argile*

La spectroscopie FTIR est utilisée pour caractériser les groupements fonctionnels des hybrides chitosan-montmorillonite. Les analyses sont réalisées sur un spectromètre Nicolet 6700 en transmission avec des pastilles d'échantillon. Ces pastilles sont un mélange 1/100 (w/w) de l'hybride considéré et de KBr. La résolution de l'appareil est de  $4 \text{ cm}^{-1}$  avec une accumulation de 100 scans. La séparatrice est de type CSI couplée à un détecteur DLaTGS pour couvrir la gamme  $250\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.3.b) Diffraction des rayons X

#### *1.3.b.i. Principe*

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'étudier des matériaux au niveau structural et de connaître leur organisation cristallographique. L'avantage de cette technique est qu'elle est non destructrice pour l'échantillon. Par ailleurs, cette méthode est indispensable dans le domaine des matériaux argileux, notamment dans l'identification des minéraux associés.

La diffraction des rayons X repose sur la diffraction, par la matière, des rayons X qui lui sont soumis. Cette diffraction résulte d'une interaction entre le faisceau et la structure cristalline du matériau qui va orienter de manière privilégiée les rayons X incidents. Pour définir ce processus de diffraction, W.H et W.L Bragg mettent au point une loi vers 1915, appelée la loi de Bragg (Eq 2-3.) qui permet de relier l'angle de diffraction et la distance inter-réticulaire en connaissant la longueur d'onde de la source du rayonnement.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \text{ (Eq. 2-3)}$$

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire (Å)

$\theta$  : angle de diffraction (°)

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

L'intensité des rayons diffractés en fonction des angles de diffraction permet d'établir des diagrammes caractéristiques du matériau étudié. Dans le cas des argiles, les distances interfoliaires sont ainsi déterminées en fonction de la valeur des angles de diffraction pour les maxima d'intensité et de la loi de Bragg.

#### *1.3.b.ii. Application aux hybrides chitosan-argile*

Dans le cadre de l'étude, la diffraction des rayons X permet d'appréhender la structure des hybrides formulés et d'observer les variations de l'espace interfoliaire entre les feuillets de montmorillonite causées par l'absence ou la présence d'espèces minérales ou organiques. L'appareil utilisé est un Bruker D8 Advance avec une source au cuivre (longueur d'onde des raies  $K\alpha_{1+2}$  du cuivre) sur un

domaine angulaire de 2 à 50° 2 $\theta$  avec un pas de 0.025° et un temps de comptage de 1s par pas. Les analyses sont effectuées sur lames orientées, à 25°C et avec une humidité relative d'environ 35%.

La Figure 2-3 présente le diffractogramme de la montmorillonite sodique (MMT). A l'aide de la loi de Bragg, le pic de diffraction à un angle 2 $\theta \approx 7^\circ$  permet de calculer que la distance interfoliaire est de 12,40 Å pour une montmorillonite saturée en sodium, mesure en accord avec la littérature ( $d=12,45$  Å pour Ferrage *et al*, 2005 et  $d=12,50$  Å pour Lertsutthiwong *et al*, 2012). Il est rappelé que la distance interfoliaire correspond à la somme de l'espace interfoliaire (entre deux feuillets) et de l'épaisseur d'un feuillet de MMT.

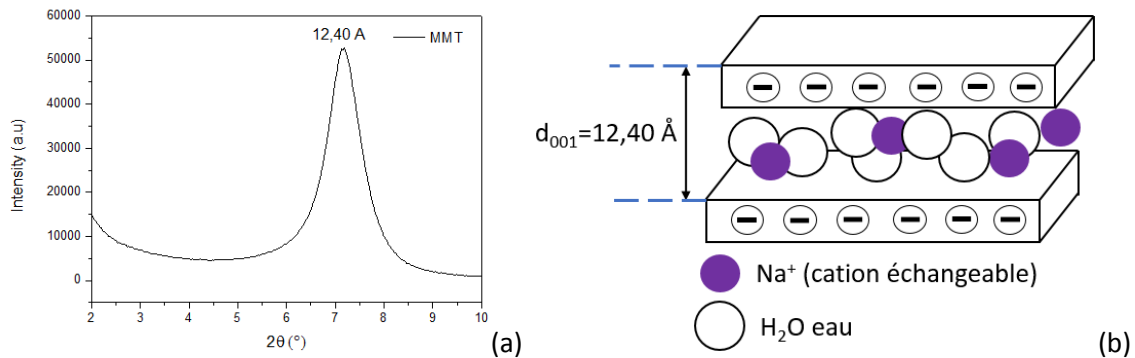


Figure 2-3. (a) Diffractogramme de la montmorillonite MMT, (b) structure schématique de la montmorillonite saturée au sodium

### I.3.c) Carbone Organique Dissous pour la détermination du chitosan libre en solution

L'un des objectifs majeurs de la préparation des hybrides a consisté à évaluer la stabilité des différentes préparations d'hybrides et à minimiser la quantité de chitosan libre dissoute apportée par les doses de traitement lors de la coagulation-floculation des eaux (synthétiques ou naturelles), afin de limiter la présence de chitosan résiduel après traitement.

Dans le cadre de cette étude, un analyseur Shimadzu TOC-VCPN (Total Organic Carbon Analyser) équipé d'un passeur automatique ASI-V a été utilisé pour déterminer la concentration en chitosan libre dans les préparations d'hybrides. La limite de détection de la méthode a été estimée à 0,036 mg-C/L et la limite de quantification à 0,137 mg-C/L. Le principe de fonctionnement du dosage du COD par oxydation thermique de cet appareil est détaillé en Partie 2.II.3.b.

Dans ce manuscrit, deux notions de « Carbone Organique Dissous (COD) du chitosan » sont à prendre en compte et s'expriment en mg-C/L.

Le « COD du chitosan libre » se réfère au COD d'une quantité de chaînes de polymère présentes dans le volume analysé qui ne sont pas liées à des particules de montmorillonite ou sorbées sur des particules suffisamment petites pour que les structures ne soient pas retenues par une membrane de seuil de coupure 0,45 $\mu\text{m}$  (Merck Millipore, HVLP04700 MilliporeDurapore®, hydrophilic PVDF, 47mm). Cette mesure caractérise la stabilité du matériau dans l'eau. Le COD du chitosan libre est mesuré directement sur les préparations de réactifs par injection d'un volume d'échantillon de préparation correspondant à une dose de 10 mg-CS/L d'hybride ou de chitosan seul dans de l'eau ultra-pure.



Le « COD du chitosan résiduel » correspond au COD de la quantité de chitosan présente dans le volume d'échantillon analysé n'ayant pas réagi pendant le traitement et qui se retrouve donc sous forme libre dissoute dans l'échantillon. Cette notion est plus amplement développée dans la Partie 2. II.3.b.

## II. Réactivité et stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite en eaux modèles

### II.1. Préparation des eaux modèles

#### II.1.a) Polluant modèle

L'hélianthine, ou Méthyl Orange (MO), est fournie par Fischer Scientific ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , pure,  $M=327,34$  g/mol,  $pK_a=3,4$ ) (Figure 2-4). L'hélianthine est une molécule de petite taille, peu aromatique et chargée négativement à  $pH=5,5$ . Dans cette étude, elle a été choisie pour simuler les matières organiques dissoutes (MOD) présentes dans les eaux naturelles qui sont difficilement éliminables par le chlorure ferrique. Une solution mère d'hélianthine à 1 g/L est préparée par dissolution dans de l'eau osmosée sous agitation magnétique pendant 24h.

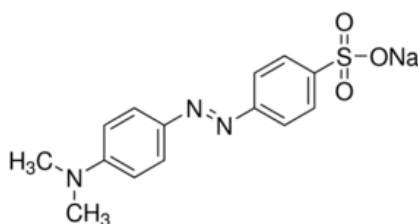


Figure 2-4. Structure du Methyl Orange

#### II.1.b) Eau modèle en eau osmosée

Ces eaux ont été préparées par dilution d'une solution mère d'hélianthine à 1 g/L avec de l'eau osmosée ( $pH=5,5$ ) sur une gamme de concentration de 2-20 mg/L. En eau modèle, le  $pH$  n'a pas été régulé pour les essais avec la montmorillonite, le chitosan ou les hybrides car celui-ci varie très peu lors des ajouts ( $pH=5,5$ ). En revanche, le  $pH$  a été ajusté à 5,5 avec NaOH (0,1M ou 1M) pour les essais avec  $FeCl_3$  car l'ajout de ce sel métallique acidifie fortement le milieu ( $pH$  jusqu'à 2).

#### II.1.c) Eau minérale synthétique

Afin d'évaluer l'impact de la force ionique et de la présence de calcium, des essais ont été réalisés dans une matrice d'eau minérale synthétique composée d'eau osmosée et de chlorure de calcium car le calcium est le cation le plus abondant dans les eaux naturelles et est facilement échangeable avec le

sodium interfoliaire de la MMT (Ferrage *et al*, 2007). Pour se placer dans des concentrations similaires à celles retrouvées dans les eaux naturelles, la concentration en calcium a été fixée à 80 mg/L (CaCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich). Les performances des hybrides et des réactifs de référence (CS, MMT et FeCl<sub>3</sub>) ont été étudiées dans ces conditions, ainsi que la structure des hybrides.

#### II.1.d) Eau minérale commerciale

Des expériences ont également été menées avec des eaux minérales commerciales pour tester la réactivité et la stabilité des hybrides dans un milieu complexe plus proche de la minéralisation de l'eau de la Vienne, ressource en eau superficielle utilisée dans la Partie 4 de ce manuscrit. L'eau commerciale utilisée (Evian) étant fortement minéralisée comparativement à l'eau de la Vienne et pour éviter des effets de complexation entre le Methyl Orange et certains des ions présents dans la matrice, celle-ci a été diluée par 4 avant utilisation (Tableau 2-5). Le pH variant avec le type d'eau, il a été réajusté à 5,5 avec HCl 1M pour s'affranchir de ce paramètre et pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux issus des tests en eau modèle simplifiée (eau osmosée+colorant), dans le but d'évaluer le seul impact de la minéralisation de l'eau.

*Tableau 2-5. Compositions de l'eau minérale Evian (diluée et non diluée) et comparaison avec l'eau de la Vienne (données du laboratoire IC2MP obtenues par chromatographie ionique DIONEX ICS-3000, colonne de garde AG-19, colonne AS-19 et colonne CS-12)*

Composition (mg/L)	Evian (non diluée)	Evian (diluée)	Eau de la Vienne
<b>Calcium</b>	80	21	12
<b>Magnésium</b>	26	6,8	3,6
<b>Bicarbonates</b>	360	N.A	N.A
<b>Sodium</b>	6,5	2,3	8,8
<b>Sulfate</b>	14	4,3	4
<b>Nitrate</b>	3,8	0,3	14
<b>Potassium</b>	1	0,7	8,7
<b>Chlorures</b>	10	2,5	9
<b>Silice</b>	15	N.A	N.A
<b>pH</b>	7,2	N.A	N.A

N.A : Non Analysé

#### II.2. Conditions opératoires des jar-tests

Les performances des différents réactifs ont été évaluées à l'aide d'essais en jar-tests (banc Fischer Bioblock Scientific Floculateur 11198, à vitesse d'agitation variable). En fonction du type d'eau à traiter et des coagulants-floculants utilisés, les protocoles mis en place pour les jar-tests varient. Le banc de jar-test utilisé comporte six postes simultanés à température ambiante (22°C). Le montage d'un essai est composé d'un bécher de 500 mL dans lequel est plongée une pôle d'agitation de forme rectangulaire dont la hauteur et la vitesse d'agitation sont réglables (Figure 2-5).

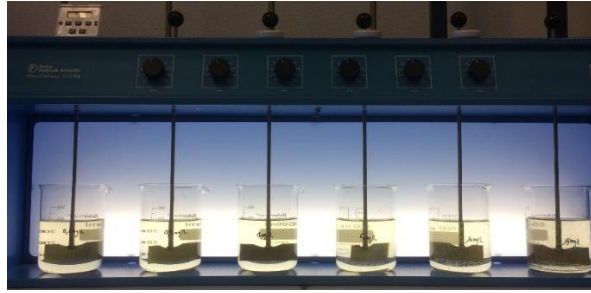


Figure 2-5. Banc de jar-tests (Fischer Bioblock Scientific Flocculateur 11198)

#### II.2.a) Préparation des solutions pour les jar-tests sur le Methyl Orange et doses de traitement

Dans le domaine du traitement des eaux, l'approche "classique" pour la détermination des performances de différents réactifs vis-à-vis du traitement d'une eau donnée consiste à faire varier la dose de réactif ajoutée, tout en maintenant la composition de l'eau à traiter fixe, pour refléter la réalité du milieu industriel. Dans le cadre de cette étude, compte-tenu des propriétés des argiles, les hybrides formulés ont une structure et une réactivité susceptibles de varier avec l'évolution du ratio solide/liquide. Or, lorsque l'on augmente la dose d'hybride dans un volume identique d'eau à traiter, ce ratio augmente également. Par conséquent, nous avons fait le choix d'une approche différente pour la partie "étude de la relation structure-réactivité en eaux modèles", afin de garantir le maintien de ce ratio. Ainsi, la dose injectée d'hybride chitosan-montmorillonite est restée fixe tandis que la concentration en polluant, ici le Methyl Orange, a varié de 2 à 20 mg/L pour des volumes fixes de 200 mL d'eau modèle à traiter. Ce principe a été appliqué pour l'étude des performances de tous les coagulants-floculants en eaux modèles. La gamme de concentration en Methyl Orange choisie pour les eaux modèles à traiter reflète la teneur en Matières Organiques Dissoutes (MOD) des eaux naturelles, dont les concentrations en Carbone Organique Dissous (COD) varient généralement entre 1 et 10 mg-C/L (Fabris *et al*, 2010 ; Rizzo *et al*, 2008, Wang *et al*, 2004).

Les doses de traitement du chitosan et de la montmorillonite ont été fixées à 10 mg-CS/L et 10 mg-MMT/L à partir des solutions mères (4,81 g-CS/L et 11,82 g-MMT/L) présentées en Partie 2.1.1. Pour les expériences avec le chlorure ferrique, la dose de traitement est de 50 mg-Fe/L (solution mère à 10,24 g/L préparée à partir d'une solution commerciale Sigma-Aldrich, 41% massique, densité 1,45). Pour les hybrides, les doses appliquées ont été fixées à 10 mg-CS/L. Le choix des doses a été établi sur la base de données de la littérature.

#### II.2.b) Coagulation-floculation-décantation

Trois réactifs de référence ont été choisis à titre de comparaison avec les hybrides chitosan-montmorillonite : le chlorure ferrique, le chitosan et la montmorillonite.

Les essais de traitement avec les hybrides chitosan-montmorillonite, le chitosan seul ou l'argile seule, n'ont comporté qu'une seule phase d'agitation (floculation) d'une durée de 20 minutes, pendant laquelle la vitesse de rotation des pâles est fixée à 45 rpm pour un volume d'eau à traiter de 200 mL.

L'étape préalable de coagulation, qui est censée permettre la dispersion du réactif (cas des sels métalliques) ainsi que l'apport suffisant d'énergie au système pour franchir la barrière de potentiel grâce à une vitesse d'agitation élevée, n'a pas été réalisée pour ces réactifs afin de préserver l'intégrité de leur structure. Au cours du traitement, l'ajout de ces réactifs n'a que peu d'influence sur le pH du milieu ( $5,5 \pm 0,1$ ) qui n'a donc pas besoin d'une régulation. La durée de cette étape (20 min) a été déterminée après une étude préliminaire de cinétique démontrant que l'équilibre du système a déjà été atteint après cette période.

Dans le cas du chlorure ferrique, un processus complet de coagulation-floculation a été mis en oeuvre. La phase de coagulation dure 3 minutes pendant lesquelles la vitesse d'agitation est fixée à 150 rpm et le pH est ajusté à 5,5 (NaOH 0,1 ou 1 M). Ensuite, la vitesse d'agitation est réduite à 45 rpm pendant 20 min pour effectuer l'étape de floculation.

Pour chaque réactif testé, au terme des 20 minutes de floculation, la pâle d'agitation est stoppée et retirée du bécher afin que les floccs formés ne s'y agglomèrent pas et décantent au fond du réacteur. Le temps de décantation fixé est de 20 minutes.

#### II.2.c) Filtration sur membranes

Après décantation, environ 100 mL de surnageant ont été filtrés sous vide sur une membrane PVDF hydrophile de seuil de coupure  $0,45 \mu\text{m}$  (Merck Millipore, filtre membrane Durapore, dimension 47mm, référence HVLP04700) afin de retenir les dernières particules en suspension. Des mesures d'absorbance UV-visible (463 nm) et de Carbone Organique Dissous sont réalisées sur le filtrat récupéré, afin d'évaluer l'impact du procédé sur l'abatement du colorant ainsi que de déterminer la concentration en chitosan dissous résiduelle après traitement, à l'aide de bilans matières. Sauf indication contraire, les résultats présentés dans les Parties 3 et 4 de ce manuscrit sont issus des échantillons filtrés à  $0,45\mu\text{m}$ .

#### II.2.d) Centrifugation

Les expériences mettant en place un procédé de coagulation-floculation-décantation suivi d'une centrifugation sont restreintes à la Partie 3.1.4.

Après les 20 minutes de décantation, une étape de centrifugation a été mise en place sur 40 mL de surnageant prélevé afin de simuler l'impact que pourrait avoir un filtre à sable placé en aval de l'étape de coagulation-floculation-décantation sur la rétention des micro-floccs. Le seuil de rétention des floccs dépend principalement de la granulométrie du sable, ainsi que de l'état d'encrassement du filtre provoqué par l'accumulation des matières retenues en surface et dans la profondeur du massif. L'encrassement progressif peut entraîner l'obstruction des pores du filtre et la formation d'un "gâteau" en surface, à l'origine de l'augmentation progressive des pertes de charge mais qui peuvent également, dans un premier temps, conduire à la rétention de particules plus fines, avant l'apparition du phénomène de crevaisson. En général, la filtration sur sable permet de retenir des micro-floccs dont la taille est supérieure à  $10 \mu\text{m}$  (Leclerc, 1981).

Dans cette étude, l'élimination des particules dont la taille est supérieure à ce seuil a été assurée par centrifugation, selon les conditions opératoires déterminées à partir de la loi de Stokes, avec pour hypothèses que les floccs sont de forme sphérique et que la masse volumique de la particule correspond à la masse volumique de la montmorillonite. Ainsi, les 40 mL de surnageant de la solution décantée prélevés ont été centrifugés à 500 rpm pendant 1min40 (20°C) dans des tubes en polypropylène de 50 mL à fond conique. La centrifugeuse utilisée est un modèle Centrifugeur Multifonction modèle MF 20-R AWEL International. Le surnageant de la solution centrifugée (environ 25mL) a ensuite été analysé par spectroscopie UV-Visible (463 nm) et par mesure au COT-mètre. La comparaison des résultats avec les échantillons filtrés sur 0,45 µm permet ainsi d'obtenir des indications sur la répartition du chitosan selon la taille des floccs.

### II.3. Analyse des solutions

Pour évaluer les performances des réactifs et leur stabilité, les analyses ont été effectuées sur les solutions de Methyl Orange (MO) avant et après traitement en jar-tests, sur des échantillons filtrés (ou centrifugés).

#### II.3.a) Analyses par spectrophotométrie UV-Visible pour la détermination de la réactivité des coagulant-floculants

##### II.3.a.i. Application au traitement des eaux

La concentration en Methyl Orange dans les eaux modèles est déterminée par spectrophotométrie UV-visible. La longueur d'onde du dosage, pour laquelle le MO présente un maximum d'absorption, est fixée à 463 nm. Le chitosan n'absorbe pas à cette longueur d'onde située dans le domaine du visible. L'appareil utilisé pour la mesure est un Spectrophotometer UV-Visible 320 SAFAS Monaco (précision ± 0.001) avec une cuve en quartz de trajet optique 1 cm.

Les valeurs d'absorbance sont traduites en valeur de concentration selon la loi de Beer-Lambert en se référant à une droite d'étalonnage préalablement réalisée pour des concentrations variant de 0,1 à 20 mg/L (Equation 2-4.).

$$C_{\text{Methyl Orange}} = \frac{\text{Abs}(463\text{nm})}{a} \text{ (Eq. 2-4)}$$

$C_{\text{Methyl Orange}}$  : concentration en Methyl Orange (mg/L)

$\text{Abs}(463\text{nm})$  : absorbance de la solution mesurée à 463 nm ( $\text{cm}^{-1}$ )

$a$  : pente de la droite d'étalonnage ( $0,0733 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mg}^{-1}$ ) soit un coefficient d'extinction molaire d'environ 24 000  $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

A partir des mesures d'absorbance, il est aussi possible de calculer directement un pourcentage d'abattement du MO après traitement (Equation 2-5.)

$$\% \text{ Abattement} = \frac{\text{Abs}(463\text{nm})_{av} - \text{Abs}(463\text{nm})_{ap}}{\text{Abs}(463\text{nm})_{av}} \cdot 100 \text{ (Eq. 2-5)}$$

$\% \text{ Abattement}$  : le pourcentage d'abattement du Methyl Orange(%)

$\text{Abs}(463\text{nm})_{av}$  : absorbance de la solution mesurée à 463 nm avant traitement en jar-test ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{Abs}(463\text{nm})_{ap}$  : absorbance de la solution mesurée à 463 nm après traitement en jar-test ( $\text{cm}^{-1}$ )

Pour pouvoir comparer les réactivités des différents coagulants-floculants, l'expression des quantités de MO éliminées rapportées à la masse de réactif mis en œuvre à l'équilibre ( $Q_e$ ) (Equation 2-6) a été utilisée et tracée en fonction des concentrations résiduelles en Methyl Orange à l'équilibre.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \text{ (Eq. 2-6)}$$

$Q_e$  : Quantité de polluant éliminé par unité de masse de réactif utilisé à l'équilibre (mg-MO/g-CS ou Fe ou MMT)  
 $C_i$  : concentration en MO dans l'échantillon avant traitement (mg/L)  
 $C_e$  : concentration en MO dans l'échantillon à l'équilibre (mg/L)  
 $m$  : masse de réactif utilisée lors du traitement de l'échantillon (g-Fe ou g-chitosan)  
 $V$  : volume d'échantillon traité (L)

### II.3.b) Analyses du Carbone Organique Dissous pour la détermination du chitosan résiduel

#### II.3.b.i. Principe du dosage du carbone organique dissous par oxydation thermique

Dans le cadre de cette étude, la concentration en Carbone Organique Dissous (COD) a été mesurée par une oxydation thermique selon la méthode NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon). L'appareil utilisé est un analyseur Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub> (Total Organic Carbon Analyser) équipé d'un passeur automatique ASI-V. La limite de détection de la méthode a été estimée à 0,036 mg-C/L et la limite de quantification à 0,137 mg-C/L. Pour chaque échantillon, le COT-mètre fait deux mesures successives du COD et si l'écart-type entre ces deux mesures est supérieur à 0,1 ou que le coefficient de variation est supérieur à 2%, l'appareil effectue automatiquement une troisième mesure. Le rendement d'oxydation de l'appareil pour le chitosan et le Methyl Orange (MO) est, aux incertitudes de mesures près, très voisin de 100%.

Le principe de l'appareillage utilisé pour cette méthode est schématisé de manière simplifiée Figure 2-6.

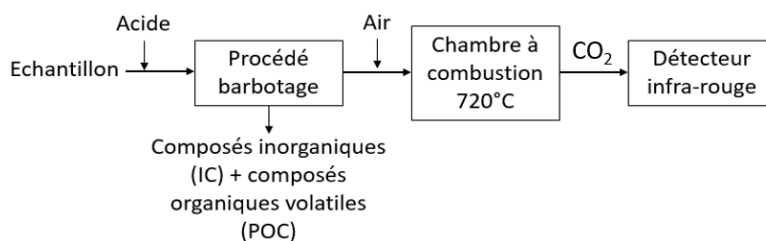


Figure 2-6. Schéma simplifié d'un analyseur de carbone par oxydation thermique (Shimadzu®)

Selon cette méthode, l'échantillon à analyser est tout d'abord prélevé à l'aide d'un passeur automatique dont la seringue a été préalablement rincée à l'eau ultra-pure. L'échantillon est envoyé dans un réacteur contenant de l'acide chlorhydrique (2% en volume, 2M), qui permet d'abaisser le pH de l'échantillon à 2 pour que le carbone inorganique se trouve sous forme de CO<sub>2</sub> dissous. Celui-ci est alors purgé sous courant de gaz vecteur (air synthétique de qualité 5.0, à un débit de 150mL/min

pendant 1min30) par un procédé de barbotage en même temps que les composés organiques volatiles éventuellement présents dans l'échantillon. L'échantillon est ensuite injecté dans un tube en quartz rempli de catalyseur de platine et placé au centre d'un four chauffé à 720°C. Après combustion des composés organiques, le dioxyde de carbone résultant est entraîné par le gaz vecteur et envoyé vers un détecteur infra-rouge en passant au préalable par un piège à chlorures, un filtre à poussières et un système de déshumidification, qui permettent de préserver la cellule IR. Le détecteur enregistre en continu l'absorption du signal IR induite par le CO<sub>2</sub> formé. A son passage, un pic est enregistré, dont la surface est proportionnelle à la quantité de carbone totale de l'échantillon injecté. Cette quantité peut être ramenée à une concentration exprimée en mg-C/L en connaissant le volume d'échantillon injecté dans le four (50 µL), ainsi qu'en ayant au préalable réalisé une droite d'étalonnage dont la référence est l'hydrogénéophthalate de potassium (deux gammes utilisées : 0,2-10 mg-C/L et 10-100mg-C/L).

### II.3.b.ii. Détermination du chitosan résiduel

La mesure du COD des échantillons a permis de déterminer la fraction de chitosan résiduel présent. Il est rappelé que le « COD du chitosan résiduel » correspond au COD de la quantité de chitosan présente dans le volume d'échantillon analysé n'ayant pas réagi pendant le traitement des eaux modèles et qui se retrouve donc sous forme libre dissoute dans l'échantillon après traitement. Il peut être constitué d'une partie de la fraction de chitosan initialement présente sous forme libre dans la préparation considérée et qui n'a pas réagi au cours du traitement, mais également d'une part de chitosan initialement liée à l'argile sous forme de floccs d'hybride mais relarguée dans le milieu à cause d'une déstabilisation du matériau au cours du procédé et non réactive par la suite. Il est ainsi un indicateur de la réactivité et de la stabilité du coagulant-floculant considéré au cours du traitement.

Le « COD du chitosan résiduel » a été quantifié par une approche indirecte, qui a été réalisée via un bilan carbone (Equation 2-7.). En effet, l'analyse du COD a été réalisée sur les échantillons filtrés après jar-test et qui contiennent donc une contribution de carbone provenant du MO qui n'a pas été éliminée au cours du traitement mais également une contribution liée au chitosan dissous résiduel que l'on cherche donc à déterminer.

$$\begin{aligned}
 \text{COD}_{av} &= \text{COD}_{\text{MO initiale}} \\
 \text{COD}_{ap} &= \text{COD}_{\text{MO finale}} + \text{COD}_{\text{chitosan résiduel}} \\
 \text{COD}_{ap} &= \left[ \text{COD}_{\text{MO initiale}} - \frac{\% \text{ Abatement}}{100} \cdot \text{COD}_{\text{MO initiale}} \right] + \text{COD}_{\text{chitosan résiduel}} \\
 \text{COD}_{\text{chitosan résiduel}} &= \text{COD}_{ap} + \text{COD}_{av} \left( \frac{\% \text{ Abatement}}{100} - 1 \right) \text{ (Eq. 2-7)}
 \end{aligned}$$

*COD<sub>chitosan résiduel</sub>* : COD apporté par le chitosan résiduel dans l'échantillon et n'ayant pas réagi pendant le traitement de l'eau (mg-C/L)

*COD<sub>av</sub>* : COD de l'échantillon avant traitement (mg-C/L)

*COD<sub>ap</sub>* : COD de l'échantillon après traitement (mg-C/L)

*% Abatement* : le pourcentage d'abattement du Methyl Orange déterminé par spectroscopie UV-visible à l'équation 2-5 (%)

### III. Réactivité, stabilité et sélectivité des hybrides chitosan-montmorillonite en eaux naturelles

#### III.1. Prélèvements des eaux naturelles

Les eaux naturelles ont été prélevées dans deux rivières du département de la Vienne (86) qui sont utilisées comme ressources pour la production d'eau potable. Les prélèvements d'eau brute de la Vienne ont été réalisés au niveau de Bonneuil-Matours, 17,2 km en amont de Châtellerault. L'eau du Clain a été prélevée à la base nautique de Saint-Benoît (86), 5km en amont de l'usine de production d'eau potable de Bellejouanne (Poitiers, 86).

Pour chaque essai, l'eau brute naturelle a été prélevée puis stockée dans des bidons en polyéthylène à 4°C. Tous les jar-tests ont été effectués dans un laps de temps d'une semaine à 15 jours pour éviter des biais liés à la variation de la composition de l'eau dans le temps. En moyenne, le pH de la Vienne est de 7,6, sa turbidité de 3-6 NTU et sa teneur en COD entre 4 et 6 mg-C/L. Pour le Clain, en moyenne le pH est de 8,1, la turbidité de 2,3 NTU et la teneur en COD de 2,0 mg-C/L (mesures de laboratoire).

#### III.2. Conditions opératoires des essais en jar-tests

Pour le traitement des eaux naturelles de la Vienne et du Clain, le volume d'eau dans les béchers a été fixé à V=400 mL afin d'obtenir suffisamment d'échantillon pour l'ensemble des analyses. Les essais ont été réalisés avec le même banc de jar-test Fischer Bioblock Scientific Flocculateur 11198 que pour l'étude menée sur les eaux modèles. Pour chaque essai, l'eau naturelle est préalablement acidifiée à pH 5,5 (HCl 1M).

Puisque la composition de l'eau n'est pas « maîtrisée », l'approche classique des jar-tests, orientée "traiteur d'eau", est privilégiée avec la mise en oeuvre de doses de réactifs variables. Ainsi, pour le chitosan seul et les hybrides, les concentrations testées se situent entre 0,1 et 40mg-CS/L, pour la montmorillonite la gamme est comprise entre 0,1 et 40 mg-MMT/L, tandis que le chlorure ferrique est dosé entre 1 et 40 mg-Fe/L. Les conditions opératoires appliquées pour les jar-tests sont similaires aux eaux modèles : une seule phase d'agitation (floculation de 20 min à 45 rpm) pour les réactifs hybrides ainsi que le chitosan et la montmorillonite seuls ; deux phases d'agitation pour le FeCl<sub>3</sub> (coagulation : 150 rpm pendant 3 minutes avec régulation du pH à 5,5 et floculation : 45 rpm pendant 20 min). La coagulation-floculation est suivie d'une décantation pendant 20 minutes. Des analyses sont ensuite réalisées sur le surnageant pour déterminer l'abattement de la turbidité, tandis que le reste du volume d'échantillon est filtré sur membranes à 0,45µm pour évaluer l'efficacité du traitement et sa sélectivité sur les matières organiques dissoutes, ainsi que son impact sur les caractéristiques physico-chimiques de l'eau.

#### III.3. Détermination de la réactivité des réactifs

Les eaux naturelles brutes prélevées pour les essais jar-tests ont tout d'abord été caractérisées à l'aide de mesures de paramètres globaux (pH, conductivité, TAC) puis, la réalisation des mêmes analyses sur l'eau traitée avec les différents réactifs a permis d'en évaluer l'impact. De plus, une quantification des teneurs en calcium et magnésium avant et après traitement a également été effectuée pour estimer



le potentiel de déstabilisation des réactifs hybrides. Enfin, les performances de chaque réactif sur l'abattement des MON ont été déterminées à l'aide de mesures globales (Turbidité, COD, absorbance  $UV_{254nm}$ ) et leur sélectivité vis-à-vis des différents constituants des MON a été étudiée de manière qualitative et quantitative au travers d'analyses par spectrofluorimétrie 3D, fractionnement sur résines XAD et chromatographie liquide par exclusion stérique couplée à trois détecteurs en série : UV, fluorescence et analyseur de carbone en ligne (HPLC-SEC-UV-fluo-COT).

### III.3.a) Mesure des paramètres globaux

Les mesures ont été effectuées sur les eaux brutes au pH initial (prélèvement), sur les eaux brutes acidifiées à pH 5,5 (HCl 1M), sur les eaux traitées après décantation (pH, conductivité) et sur les eaux traitées après filtration (Titre Alcalimétrique Complet-TAC, Carbone Inorganique-CI).

Les mesures de pH ont été réalisées avec un appareil PHM210 Meterlab Radiometer Analytical (précision  $\pm 0,1$ ), les mesures de conductivité avec un appareil WTW Cond3310 (précision  $\pm 0,5\%$ ), les mesures de CI avec un appareil Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub> (Total Organic Carbon Analyser) équipé d'un passeur automatique ASI-V (précision  $\pm 2\%$ ) et les mesures de TAC par une méthode empirique d'un dosage colorimétrique (précision  $\pm 1,0$ ) (Rodier & Fabre, 1960). Pour la mesure du CI, lorsque le carbone inorganique est sous forme de  $CO_2$  suite à l'acidification de l'échantillon, il est entraîné par le gaz vecteur vers la cellule de détection IR selon le même principe que celui décrit en Partie 2.II.3.b. Le résultat est ensuite exprimé en mg-C/L.

### III.3.b) Turbidité

La clarté et la transparence de l'eau font partie des critères primordiaux dans le traitement de l'eau potable. Elles sont évaluées via la mesure de la turbidité. L'objectif majeur de l'étape de clarification est l'abattement de ce paramètre, qui, en plus d'être un critère organoleptique important pour les consommateurs, constitue un indicateur du bon fonctionnement de cette étape. La mesure de la turbidité repose sur la propriété de l'échantillon à diffuser et absorber une lumière incidente. Les matières en suspension ainsi que les colloïdes sont à l'origine du trouble de l'eau à traiter; la coloration peut, en plus des deux contributions précédentes, être liée à la présence de matières organiques dissoutes. Les interactions entre les différentes particules impactent la distribution angulaire de la lumière diffusée et l'intensité totale mesurée. La turbidité est exprimée en unité de turbidité néphélométrique (NTU), ce qui correspond à la mesure de la lumière diffusée sous un angle de  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident d'une solution étalon de formazine (valeur de 1 NTU), à une longueur d'onde de 860 nm.

Les analyses de turbidité des eaux naturelles ont porté sur trois échantillons successifs des solutions étudiées, avant traitement sur l'eau brute et après traitement sur les eaux décantées pendant 20 minutes (filtrées et non filtrées). Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un système de seringue prolongé d'un petit tuyau en plastique au centre du bécher. L'appareil utilisé est un Turbidimètre WTW Turb 550 IR, A3-215b de précision  $\pm 2\%$ . L'appareil est étalonné sur une gamme variant de 0,01 à 1000 NTU.

### III.3.c) Absorbance UV

Les mesures d'absorbance UV ont été effectuées avec le même appareillage que celui présenté en Partie 2.II.3.a et à une longueur d'onde de 254 nm qui est généralement la longueur d'onde utilisée dans la littérature pour le suivi de la fraction aromatique des MON. Après clarification des eaux naturelles, les échantillons d'eaux traitées ont été filtrés sur membrane PVDF hydrophile de seuil de coupure 0,45 µm (Merck Millipore) avant d'être analysés (précision ± 0,001).

### III.3.d) Carbone Organique Dissous dans les eaux traitées

Les dosages de COD des eaux traitées ont été réalisés en duplicat par oxydation thermique avec un appareil Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub> (Total Organic Carbon Analyser) équipé d'un passeur automatique ASI-V (précision ± 0,1) (Principe de la méthode développé en Partie 2.II.3.a.i). Avant analyse, les échantillons ont été préalablement filtrés sur membrane PVDF hydrophile de seuil de coupure 0,45 µm (Merck Millipore).

### III.3.e) Indice SUVA

L'absorbance UV spécifique permet d'estimer le caractère aromatique et hydrophobe des matières organiques dissoutes des eaux naturelles. Cet indice est calculé à partir de la valeur d'absorbance à 254 nm de l'échantillon et de la teneur en carbone organique dissous associée (Equation 2-8.)

$$SUVA = \frac{Abs(254\text{ nm})}{COD} \times 1000 \text{ (Eq. 2-8)}$$

*SUVA* : absorbance UV spécifique ( $L \cdot cm^{-1} \cdot g-C^{-1}$ )

*Abs(254nm)* : absorbance de l'échantillon à 254 nm ( $cm^{-1}$ )

*COD* : concentration en Carbone Organique Dissous de l'échantillon ( $mg-C/L$ )

## III.4. Détermination de la sélectivité des réactifs par caractérisation des MON

### III.4.a) Spectrofluorimétrie 3D

Le principe de la spectroscopie de fluorescence 3D a été décrit en Partie I.1.5.c. Les résultats obtenus se trouvent sous la forme de matrices d'excitation-émission (MEE) qui correspondent à l'intensité de fluorescence mesurée à chaque couple de longueur d'onde Excitation/Emission programmé dans la méthode d'analyse.

#### III.4.a.i. Méthode du « Peak Picking » et FRI

La première approche pour l'analyse des données obtenues, appelée "peak picking", consiste à repérer la position (couple de longueurs d'onde d'excitation/émission) des maxima d'intensité de fluorescence présents dans les échantillons analysés puis, en comparant les valeurs obtenues avec les données de

la littérature (Chen *et al*, 2003), des fluorophores "types" peuvent leur être attribués (Figure 1-15.a de la Partie 1.1.5.c). Pour pallier aux éventuels décalages de position des pics (« shifts » de longueur d'onde) liés aux caractéristiques physico-chimiques de chaque échantillon, des zones d'intégration régionale de fluorescence (FRI) sont définies selon l'Equation 2-9 pour les différents fluorophores.

$$\text{Indice de fluorescence}_{\text{fluorophore}} = \int_a^b \frac{nm}{nm} I_{\lambda_{Ex}=c} d\lambda_{Em} \text{ (Eq. 2-9)}$$

*a* : longueur d'onde d'émission minimale (nm)

*b* : longueur d'onde d'émission maximale (nm)

*c* : longueur d'onde d'excitation fixée correspondant au maximum d'intensité de fluorescence déterminé par Peak Picking

$I_{\lambda_{Ex}}$  : Intensité de fluorescence mesurée à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{Ex}$  pour une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{Em}$  donnée (u.a)

Les « abattements » des fluorophores sont ensuite déterminés à partir des FRI calculés avant et après traitement et ainsi obtenir des premiers éléments de réponse relatifs à une élimination préférentielles de certains composés en fonction des conditions de traitement.

Par ailleurs, les 4 couples de longueurs d'onde correspondants aux "pics" mis en évidence dans l'échantillon d'eau brute par « Peak Picking » ont été utilisés pour la programmation du détecteur de fluorescence couplé à la chromatographie par exclusion stérique (Partie 2.III.4.b). Ces différentes approches, basées sur l'analyse des données de fluorescence et permettant l'étude de la sélectivité des réactifs, seront alors comparées par la suite.

#### III.4.a.ii. Application de l'algorithme PARAFAC aux matrices MEE

Pour approfondir l'interprétation des données contenues dans les MEE, les spectres ont été décomposés selon l'algorithme PARAFAC (PARallel FACTor analysis) dont la méthode a été décrite en Partie 1.1.5.c. L'objectif est de faciliter l'identification et la quantification de signaux indépendants et catégorisés en « composantes » (Bro *et al*, 2003).

#### III.4.a.iii. Application aux eaux naturelles

Une analyse par spectroscopie de fluorescence 3D est réalisée sur les échantillons filtrés sur 0,45 µm avant et après traitement par coagulation-floculation avec les différents réactifs. L'analyse s'effectue dans une cuve en quartz (trajet optique : 1cm) à double faces miroitées avec un spectromètre Horiba, Fluoromax-4 muni d'une cellule thermostatée (20°C). Cet appareil permet une correction automatique de l'effet de filtre interne. Les MEE sont établies pour des longueurs d'onde d'excitation entre 230-400 nm et des longueurs d'onde d'émission entre 300-550 nm par pas de 5nm. La stabilité de l'appareil entre les différentes séries de mesures est contrôlée en utilisant la fluorescence due à la diffusion de Raman de l'eau ultra-pure (variation de l'intensité de fluorescence < 2%, mesurée à  $\lambda_{ex}=350\text{nm}$  et  $\lambda_{em}=395\text{nm}$ ).

Les matrices obtenues sont corrigées en soustrayant celle du blanc, afin d'éliminer les interférences causées par les phénomènes diffusifs lors de la décomposition des MEE avec PARAFAC. L'algorithme PARAFAC est alors utilisé sous Octave version 4.2.1 (N-way toolbox version 3.30 (disponible sur <http://www.models.kvl.dk/nwaytoolbox> - développé par Andersson & Bro, 2000) avec une contrainte de non-négativité sur les composantes et une initialisation aléatoire.

Plusieurs essais de calage du modèle sont réalisés selon ce paramétrage, afin de vérifier la convergence de l'algorithme. Le nombre de composantes du modèle est déterminé à l'aide du CORCONDIA (CORE CONSistency DIAGnostic), qui est un indicateur de pertinence du modèle (Bro & Kiers, 2003).

Dans cette étude, un modèle à 3 composantes est obtenu pour les essais sur la Vienne. Il permet d'expliquer 99,7% de la variation du jeu de données (lot de 46 échantillons).

#### III.4.b) Chromatographie à Exclusion Stérique

Le principe théorique de la chromatographie par exclusion stérique (« Size Exclusion Chromatography » ou SEC) a été présenté en Partie 1.1.5.b.ii. Le principe de séparation repose sur le concept de "tamis" moléculaire qui va retenir les solutés en fonction de leur taille ou, plus exactement pour les polymères, de leurs volumes hydrodynamiques. La séparation des solutés se fait dans un ordre décroissant de la taille macromoléculaire (Striegel, 2017).

##### *III.4.b.i. Application aux eaux naturelles*

L'eau brute ainsi que les eaux traitées après coagulation-floculation par les différents réactifs mis en œuvre ( $\text{FeCl}_3$ , CS, MMT, hybrides) sont filtrées sur  $0,45\mu\text{m}$  et subissent un prétraitement pour éliminer le carbone inorganique des échantillons par ajout d'acide chlorhydrique (1M) et bullage par un gaz vecteur ( $\text{N}_2$ , purge 3min) pour éliminer le  $\text{CO}_2$  formé.

Les échantillons sont ensuite analysés par chromatographie à exclusion stérique couplée à trois détecteurs en série (UV, Fluorescence, COT). Le montage de chaîne chromatographique à exclusion stérique haute performance utilisé est représenté sur la Figure 2-7. Il est constitué d'une pompe (1525 Binary HPLC PUMP, WATERS) à 2 voies et d'un passeur (717plus Autosampler, WATERS) d'échantillons ayant une boucle d'injection de capacité maximale 2,5 mL, liés à 3 détecteurs en série : un détecteur par spectrophotométrie dans l'UV (2487 Dual  $\lambda$  Absorbance Detector-WATERS) (UV), un fluorimètre (2487 Multi  $\lambda$  Fluorescence Detector-WATERS) (FLUO) et un détecteur de carbone organique total (Sievers 900 Portable TOC Analyzer-General Electrics, USA) (COD). Des tests préliminaires ont permis d'évaluer l'incertitude sur la mesure du carbone ( $\pm 10\%$ ), et celle sur les détecteurs UV et fluo ( $\pm 3\%$ ).

Les conditions appliquées dans cette étude ont fait l'objet d'une optimisation préalable, permettant d'obtenir la séparation et la quantification d'un maximum de constituants des MON dans un temps d'analyse raisonnable (Yazbeck, 2018).

La colonne de chromatographie utilisée est une TSKgel G3000PW (7,5 x 300 mm) (TOSOH BIOSCIENCE, Allemagne) de phase stationnaire méthacrylate, légèrement polaire, dont la taille des particules est de  $12\mu\text{m}$ . La gamme de séparation donnée par le fournisseur est 200 – 50 000 Da (molécules linéaires) et 500 – 800 000 Da (protéines) La taille des pores est de  $200 \text{ \AA}$  pour cette colonne. Le débit est fixé à 0,5

mL/min avec pour phase mobile un tampon phosphates à 13,6 mM ( $K_2HPO_4/KH_2PO_4$ ), de pH=6,0. L'échantillon est injecté en tête de colonne sous forme acidifiée suite au prétraitement (pH=2,5). Le volume d'échantillon injecté est  $V_{inj}=1\text{mL}$ . La durée d'acquisition du signal est de 60 minutes par échantillon. Le pas d'acquisition est d'une mesure toutes les secondes pour les détecteurs UV et Fluo, et d'une mesure toutes les 4s pour l'analyseur de carbone. Les longueurs d'ondes appliquées pour le détecteur par spectrophotométrie UV sont 254 nm et 280 nm et pour le détecteur par fluorescence, les couples d'excitation/émission sont : 235/350nm (composés protéiques), 250/440nm (acides fulviques), 280/350 (sous-produits microbiens) et 325/425nm (acides humiques) (Chen *et al*, 2003).

L'analyseur de carbone est placé en bout de chaîne car la mesure est destructive de l'échantillon (Figure 2-7). Le principe de l'analyse, pour ce COT-mètre, repose sur une oxydation chimique des matières organiques, avec une détection par conductimétrie. Dans la pratique, le flux d'échantillon provenant du détecteur Fluo est d'abord mélangé avec de l'acide phosphorique (6 M, injecté en continu à un débit de 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) pour abaisser le pH à 2, puis il est scindé en deux flux équivalents vers deux voies distinctes pour y subir des traitements différents. Dans la première voie, de l'oxydant est injecté en continu (persulfate d'ammonium 15%, débit 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ) et mélangé à l'échantillon, puis le mélange est dirigé vers un réacteur UV, où la matière organique est oxydée en  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  dissous (correspondant au carbone inorganique initialement présent et à celui formé par l'oxydation des MON) est ensuite transféré via une membrane sélective vers un circuit d'eau ultra-pure. Il est ensuite détecté grâce à un conductimètre. Dans la seconde voie, l'échantillon traverse une bobine de retard, dont le temps de traversée correspond au temps pendant lequel l'échantillon est oxydé dans la première voie, afin que les deux flux d'échantillon progressent dans l'appareil en même temps. Ce flux d'échantillon, qui n'a pas subi d'oxydation, ne contient que le  $\text{CO}_2$  dissous provenant initialement du carbone inorganique. Celui-ci traverse une membrane sélective et est transféré vers un circuit d'eau ultra-pure avant d'être détecté par un conductimètre. L'appareil fournit un signal en continu correspondant à la différence de conductivité mesurée à chaque instant entre les deux voies (carbone organique). Ce signal est converti en concentration en carbone organique à l'aide d'une droite d'étalonnage préalablement établie avec les mêmes solutions d'hydrogénophthalate de potassium que le COT-mètre Shimadzu à combustion thermique. Notons que les échantillons d'eau naturelle pouvant contenir une concentration importante en carbone inorganique, son élimination préalable permet de gagner en sensibilité vis-à-vis de l'analyse du carbone organique.

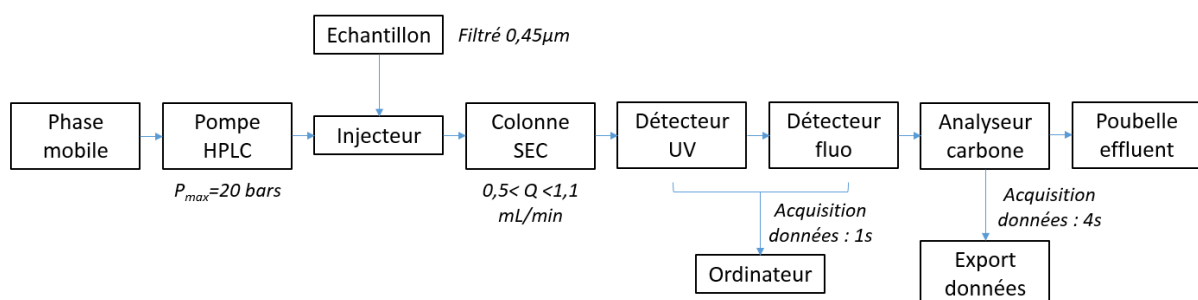


Figure 2-7. Schéma de la chaîne SEC-UV- Fluo-COD utilisée

L'interprétation des chromatogrammes issus des analyses de MON par HP-SEC est compliquée car les molécules organiques sont très diverses et souvent co-éluées, ce qui se traduit par la présence de nombreux chevauchements de pics et épaulements dans les courbes obtenues. Ce phénomène rend difficile leur détection à l'oeil nu; il faut alors avoir recours à des outils mathématiques pour les mettre en évidence et obtenir des informations quantitatives.

Les signaux fournis par les trois détecteurs au cours du temps sont récupérés sous forme de fichiers csv. Les détecteurs étant placés en série dans le montage, la première étape consiste à "recaler" les différents signaux par rapport à l'échelle des temps, afin de pouvoir les superposer. Pour cela, une solution étalon contenant une seule molécule en solution (acide acétylsalicylique à une concentration de 5 mg-C/L, répondant aux 3 types de détecteurs) est injectée dans les mêmes conditions que les échantillons. Les temps correspondant au passage de l'analyte devant chaque détecteur (sommet du pic) sont utilisés pour réaliser la correction, en prenant le détecteur UV comme référence et l'injection de l'échantillon comme origine.

La seconde étape consiste à lisser les signaux obtenus pour éliminer le bruit de fond. En effet, la détection des pics et épaulements présents au sein des chromatogrammes nécessite l'identification des inversions de signe sur les courbes dérivées. Pour cela, l'algorithme de Savitzky-Golay, qui se comporte comme un filtre passe-bas, est employé. Cet algorithme a été choisi car il n'a que peu d'impact sur l'amplitude du signal, contrairement à d'autres méthodes de lissage comme la moyenne mobile. Cet algorithme lisse le signal entre un certain nombre de points de données consécutifs (taille de la fenêtre) en modélisant la variation du signal par un polynôme dont le degré peut être ajusté. Puisque le paramètre le plus influent est la taille de la fenêtre, le degré du polynôme a été fixé à 2. La taille de la fenêtre est ensuite ajustée de manière empirique et adaptée en fonction de la largeur des pics. Après lissage, les dérivées premières, secondes et troisièmes sont calculées, puis les temps de rétention des pics et épaulements sont identifiés au niveau des zones où la dérivée première s'annule tandis que la dérivée seconde est négative et la pente de la dérivée troisième est décroissante (avec application de valeurs seuils). Ensuite, le signal est modélisé en considérant les pics comme Gaussiens, par un polynôme dont les coefficients sont ajustés par itérations grâce à la méthode des moindres carrés (Erreur < 5%;  $R^2 > 0,95$  pour les courbes modélisées obtenues). Les paramètres d'initialisation du modèle sont : le nombre de pics principaux (les épaulements ne sont pas pris en compte car ils ne permettent pas la convergence du modèle), leurs temps de rétention et largeur. Cette modélisation permet ainsi de déterminer l'aire des principaux pics et donc d'obtenir des informations quantitatives sur l'abondance du/des composés contribuant à ces pics. L'aire totale sous les courbes lissées est déterminée, pour chaque chromatogramme, par la méthode des trapèzes et "l'abondance relative" de chaque constituant peut être calculée à l'aide de l'Equation 2-10.

$$Abondance\_picX = \frac{Aire\ pic\ X}{\int_{t=0}^{t=60} S(t).dt} \times 100 \text{ (Eq. 2-10)}$$

*Abondance\_picX* : l'abondance relative concernant le composé X calculée à partir du signal enregistré S (S=UV, Fluo ou COD) au cours du temps (%)

*Aire pic X* : l'aire du pic X déterminée lors de la modélisation des pics identifiés par l'algorithme sur le signal enregistré S au cours du temps (unité de S.min)

$\int_{t=0}^{t=60} S(t). dt$  : l'aire totale sous la courbe du signal  $S$  enregistré au cours du temps, calculée par la méthode des trapèzes (unité de  $S.min$ )

L'abattement de chaque constituant peut également être estimé grâce à l'Equation 2-11, à partir des différents signaux enregistrés. L'ensemble de la procédure est réalisé sous Octave (version 4.2.1).

$$\%abattement\_picX = \frac{Aire\ picX(Vienneav.traitement) - Aire\ picX(ap.traitement)}{Aire\ picX(av.traitement)} \times 100 \text{ (Eq. 2-11)}$$

*%abattement\_picX* : le pourcentage d'abattement du/des composés correspondant(s) au pic  $X$  (%)

*Aire picX (av.traitement)* : l'aire du pic  $X$  déterminée lors de la modélisation des pics identifiés par l'algorithme sur le signal enregistré  $S$  au cours du temps, avant traitement sur l'échantillon d'eau brute naturelle (unité de  $S.min$ )

*Aire picX (ap.traitement)* : l'aire du pic  $X$  déterminée lors de la modélisation des pics identifiés par l'algorithme sur le signal enregistré  $S$  au cours du temps, sur l'échantillon après traitement (unité de  $S.min$ )

### III.4.b.iii. Etalonnage de l'appareil

Compte-tenu de la grande diversité des MON et de l'impact de la conformation des molécules sur leur rayon hydrodynamique, dont le temps de rétention dépend en grande partie, deux droites d'étalonnage ont été réalisées dans les mêmes conditions que les analyses sur échantillons d'eaux naturelles (Figure 2-8). La première droite est obtenue avec 5 protéines (Ovalbumine (45 kDa), Myoglobine (17 kDa), Aprotinine (6,7 kDa), Neurotensine (1,7 kDa) et Angiotensine II (1 kDa), kit Agilent AdvanceBio SEC) dont les structures sont globulaires, tandis que la seconde est effectuée à l'aide de polymères de type acides polystyrènesulfoniques (PSS, Sigma-Aldrich) de poids moléculaires variables (10,0 kDa ; 6,8 kDa ; 4,3 kDa ; 210 Da), choisis pour refléter les structures polycycliques des acides humiques et fulviques des MON. Le Blue Dextran (2 MDa, Sigma-Aldrich), ainsi qu'une solution de  $NaNO_3$ , ont été utilisés pour déterminer respectivement le volume de vide (ou d'exclusion, égal à 8,0 mL, et correspondant à un temps de rétention de 16,0 min) et le volume de perméation (10,2 mL). Sachant que le temps de rétention des nitrates est de 20,3 min et qu'une part importante des MON dans les échantillons analysés est éluée après ce temps, l'impact des interactions électrostatiques et/ou hydrophobes dans les mécanismes à l'origine de la séparation des composés au cours de l'analyse ne peut être négligé. Il faut donc garder à l'esprit pour la suite de ce travail que les poids moléculaires mentionnés sont donnés à titre indicatif car la séparation ne s'effectue pas seulement sur la base de ce critère.

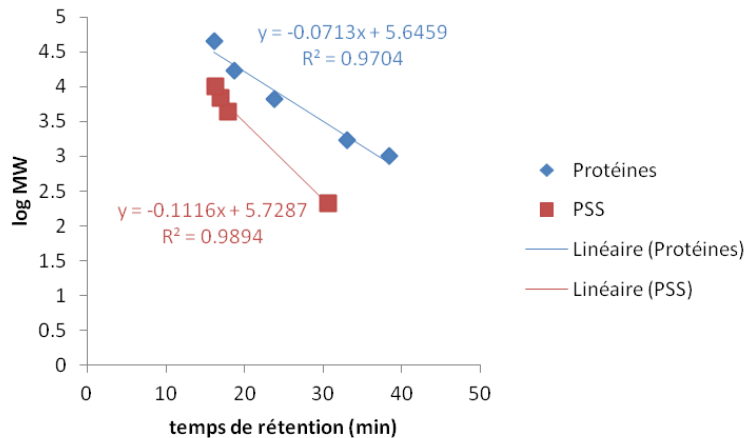


Figure 2-8. Droites d'étalonnage du système de chromatographie par exclusion stérique

### III.4.c) Fractionnement sur résines et spectrofluorimétrie 3D

#### III.4.c.i. Principe

Pour caractériser les matières organiques naturelles (MOD) et estimer la sélectivité des réactifs testés vis-à-vis des différents constituants, un protocole de fractionnement selon le caractère hydrophobe des molécules organiques a également été appliqué sur les échantillons prélevés avant et après jar-test. Ce protocole permet de séparer les MOD en 4 "groupes de molécules" grâce à l'utilisation de l'association en série de résines XAD. Cette méthode est couplée à des mesures de spectrofluorimétrie 3D pour obtenir la proportion relative des fractions de MOD, ainsi que pour estimer quantitativement leurs abattements.

Le protocole utilisé (Figure 2-9) est adapté d'après celui d'Aiken *et al.* (1992) et Malcolm & MacCarthy (1992). La première étape consiste à faire précipiter les Acides Humiques (AH) en acidifiant le pH du milieu à 2. Une filtration sur membranes PVDF de seuil de coupure 0,45µm permet de les séparer. Compte-tenu de leur faible occurrence dans les eaux naturelles testées (<3% du COD), cette fraction ne sera pas prise en considération dans la suite du travail. L'échantillon filtré est ensuite passé successivement sur une résine Supelite™ DAX-8 (Sigma-Aldrich) et une résine Amberlite® XAD-4 (Sigma-Aldrich). La résine DAX-8 est de nature acrylique et présente une légère polarité, elle retient les composés dits "Hydrophobes (notés HPO)", tandis que la résine XAD-4, de type styrène-divinylbenzène et non polaire, retient les composés dits "Transphiliques (notés TPH)". Enfin, les composés non retenus sur les résines sont qualifiés "d'Hydrophiles (notés HPI)" et sont récupérés dans le filtrat final.



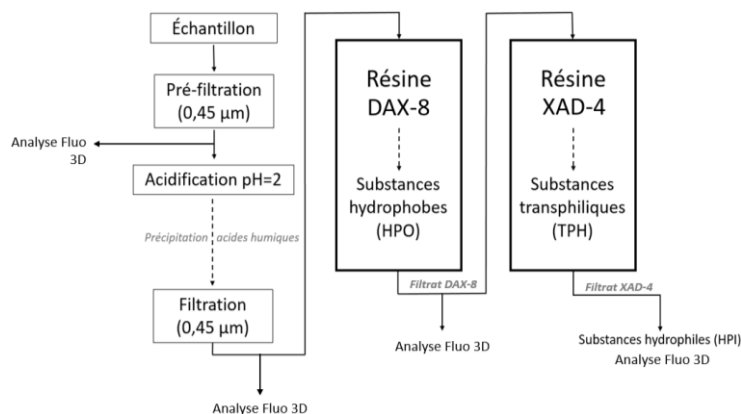


Figure 2-9. Principe du fractionnement sur résines XAD des matières organiques dissoutes en fonction de leur caractère hydrophobe

### III.4.c.ii. Préparation des résines XAD

Les résines, sous forme de billes de polymères macroporeuses non chargées, ont été conditionnées au méthanol avant leur utilisation pour en éliminer les impuretés. Après conditionnement, elles ont été rincées à l'eau osmosée acidifiée à pH=2 (HCl 37%) jusqu'à ce que la teneur en COD du filtrat soit identique à la teneur en COD de l'eau osmosée acidifiée (environ 0,2 mg-C/L). Les résines purifiées sont stockées dans de l'eau à pH=2 jusqu'à leur utilisation.

### III.4.c.iii. Application aux eaux naturelles

Le volume d'échantillon à filtrer est relié au volume de résine utilisé, via le facteur de capacité  $k'$  appliqué (Equation 2-12) (Malcolm et al, 1992). Le facteur de capacité est directement proportionnel à la porosité du support adsorbant (résine) et au coefficient de partage entre le soluté et l'adsorbant. Dans cette étude, le montage expérimental est constitué de colonnes en verre contenant 5 mL de résine. Le facteur de capacité utilisé est fixé à 50, d'après les recommandations de Labanowski *et al.* (2004). Dans ces conditions, les colonnes sont alimentées à un débit de 50 mL.h<sup>-1</sup> à l'aide d'une pompe péristaltique avec 306 mL d'échantillon préalablement acidifié à pH=2 avec HCl 37%.

$$V_{\text{échantillon}} = 2 \cdot V_0 \cdot (1+k') \quad (\text{Eq. 2-12})$$

$V_{\text{échantillon}}$  : volume d'échantillon à filtrer tel qu'un composé dont le facteur de capacité vaut 50 est retenu à 50% par la résine (L)

$V_0$  : volume mort de la colonne de résine tel que  $V_0 = 0,6 V_R$  ( $V_R$  le volume de résine utilisé) (L)

$k'$  : facteur de capacité (fixé à 50)

Les matrices MEE ont été réalisées à partir des échantillons collectés en entrée et sortie de chaque colonne et l'application de la méthode « Peak Picking » a ensuite permis d'obtenir les proportions de chaque fraction sorbée sur les résines par différence (Equation 2-13).

$$HPO = \frac{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})}^{initial} - I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})}^{filtrat DAX8}}{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})}^{initial}} \cdot 100 \quad (\text{a})$$

$$TPH = \frac{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})} \text{filtrat XAD8} - I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})} \text{filtrat XAD4}}{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})} \text{initial}} \cdot 100 \text{ (b)}$$

$$HPI = \frac{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})} \text{filtrat XAD4}}{I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})} \text{initial}} \cdot 100 \text{ (c)}$$

$I_{(\lambda_{ex}/\lambda_{em})}$  : l'intensité de fluorescence mesurée au couple  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  (u.a)

HPO : proportion relative de la fraction des substances hydrophobes (%)

TPH: proportion relative de la fraction des substances transphiliques (%)

HPI : proportion relative de la fraction des substances hydrophiles (%)

Equation 2-13. Calculs des proportions relatives des fractions (a) hydrophobes (HPO), (b) transphiliques (TPI), (c) hydrophiles (HPI)

### III.5. Détermination de la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite

#### III.5.a) Détermination du chitosan résiduel dissous par SEC-COD

Les échantillons analysés ont été préparés dans les mêmes conditions que celles décrites en Partie 2.III.4.b.ii consacrée à la chromatographie à exclusion stérique.

Des essais préliminaires ont permis de montrer que le rendement d'oxydation du chitosan par l'analyseur de carbone Sievers 900 (oxydation chimique) est négligeable (2-3%) dans les conditions opératoires appliquées avec la SEC. A l'inverse, le polymère est complètement oxydé et quantifié (obtention de la valeur théorique aux incertitudes de mesure près) par le COT-mètre Shimadzu (oxydation thermique) (Présenté en Partie 2.I.3.c.i). De plus, il ressort de l'étude que l'oxydation des MON par voie chimique est satisfaisante, car une sous-estimation relative de 13% a été obtenue par l'analyseur de carbone Sievers (oxydation chimique) comparativement à l'analyseur Shimadzu (oxydation thermique) pour l'eau de la Vienne brute. Compte-tenu de l'incertitude sur l'intégration des courbes obtenues avec l'analyseur Sievers ( $\pm 10\%$ ) et du fait que les eaux de rivière contiennent un peu moins de 10% de composés organiques hydrophobes (HOC) non élués lors de l'analyse par SEC (Huber *et al*, 2011), la quantification des MON a été considérée comme complète par voie chimique. Ainsi, en couplant les résultats donnés par les deux méthodes, il est possible d'estimer la fraction de chitosan résiduel dissoute après traitement et donc de connaître le pourcentage de la dose introduite non réactive, qui contribue à l'augmentation de la charge organique de l'eau traitée et qui est susceptible de perturber le bon fonctionnement des étapes en aval, en cas d'utilisation sur une filière de potabilisation complète. Pour cela, un bilan carbone est réalisé à partir des chromatogrammes obtenus pour le paramètre COD (Analyseur Sievers 900), qui permet de déterminer la concentration totale en COD de chaque échantillon à l'aide de l'Equation 2-14 (correspondante aux MON présentes dans l'échantillon mais dont le chitosan résiduel dissous n'a pas pu être oxydé). Le pourcentage de la dose introduite non réactive qui se retrouve sous forme dissoute à l'issue du traitement peut être calculé grâce à l'Equation 2-15, en faisant intervenir, pour chaque échantillon, le COD déterminé par oxydation chimique (contribution des MON) et le COD quantifié par voie thermique, qui correspond à la contribution en carbone provenant des MON encore présentes dans l'échantillon après traitement et la contribution provenant du chitosan résiduel dissous non réactif.

$$COD_{ox.chimique} = \frac{Q \times \int_{t=0}^{t=60} c(t).dt}{V_{inj}} \text{ (Eq. 2-14)}$$

$COD_{ox.chimique}$  : concentration totale en carbone organique dissous dans l'échantillon analysé par SEC (analyseur de carbone Sievers 900, oxydation chimique) ( $mg-C.L^{-1}$ )

$Q$  : débit de la pompe de chromatographie ( $0,5 mL.min^{-1}$ )

$V_{inj}$  : volume d'échantillon injecté (1mL)

$\int_{t=0}^{t=60} c(t). dt$  : aire totale sous la courbe (chromatogramme COD) déterminée par la méthode des trapèzes ( $mg-C.min.L^{-1}$ )

$$\% \text{ chitosan}_{dissous_{résiduel}} = \frac{COD_{ox.thermique} - COD_{ox.chimique}}{COD_{dose\_chitosan}} \times 100 \text{ (Eq. 2-15)}$$

$\% \text{ chitosan}_{dissous\_résiduel}$  : pourcentage de la dose de chitosan introduite se trouvant sous forme dissoute après traitement (non réactive) (%)

$COD_{ox.chimique}$  : concentration totale en carbone organique dissous dans l'échantillon analysé par SEC, assimilable aux MON encore présentes après traitement (analyseur de carbone Sievers 900, oxydation chimique) ( $mg-C.L^{-1}$ )

$COD_{ox.thermique}$  : concentration totale en carbone organique dissous dans l'échantillon analysé au COT-mètre par oxydation thermique, regroupant la contribution des MON encore présentes après traitement et la fraction de chitosan résiduel dissoute (Shimadzu) ( $mg-C.L^{-1}$ )

$COD_{dose\_chitosan}$  : concentration en carbone organique dissous équivalente à la dose de traitement en chitosan appliquée à l'échantillon ( $mg-C.L^{-1}$ )

### III.6. Synthèse des analyses réalisées lors des essais sur eaux naturelles

Le Tableau 2-6 présente une synthèse des paramètres suivis au cours de l'étude sur les eaux naturelles et les limites des techniques analytiques employées.

Partie 2. Matériels et Méthodes

Tableau 2-6 : synthèse des analyses réalisées lors des essais sur eau naturelle et limites des techniques analytiques

Paramètres		Unité	Technique/référence appareil	Nombre de répliqués	Précision	Echantillons analysés
Caractérisation de la ressource et impact du traitement	pH	-	PHM2010 Meterlab Radiometer Analytical	1	± 0,1	Eau brute + eaux traitées décantées
	Conductivité	µS.cm <sup>-1</sup>	Wtw Cond3310	1	± 0,5%	Eau brute + eaux traitées décantées
	Cl	mg-C/L	Shimadzu TOC-V + passeur ASI-V	2	± 2%	Eau brute + eaux traitées filtrées (doses : 2 et 50 mg/L)
	TAC	meq/L	Dosage colorimétrique	1	± 1,0	Eau brute
	Turbidité	NTU	WTW Turb 550IR, A3-215b	3	± 2%	Eau brute + eaux traitées décantées
Potentiel de déstabilisation des hybrides	[Ca <sup>2+</sup> ] et [Mg <sup>2+</sup> ]	mg-Ca.L <sup>-1</sup> mg-Mg.L <sup>-1</sup>	Varian AAnalyst 200 (Perkin Elmer)	1	± 5%	Eau brute + eaux traitées filtrées (2 doses : 2 et 50 mg/L)
Caractérisation et quantification des MON éliminées, estimation du chitosan dissous résiduel	COD	mg-C.L <sup>-1</sup>	Shimadzu TOC-V + passeur ASI-V	2	± 2%	Eau brute filtrée + eaux traitées décantées + eaux traitées filtrées
	Absorbance UV 254nm	cm <sup>-1</sup>	Spectrophotometer UV-Visible 320 SAFAS Monaco	1	± 0,005	Eau brute filtrée + eaux traitées filtrées
	Indice SUVA	L.cm <sup>-1</sup> .g-C <sup>-1</sup>	Calcul à partir des mesures COD/UV 254nm	1	± 0,1	Eau brute filtrée + eaux traitées filtrées
	Spectrofluorimétrie 3D	u.a	Horiba, Fluoromax-4	1	± 3%	Eau brute filtrée + eaux traitées filtrées
	Fractionnement selon le caractère hydrophobe	mg-C.L <sup>-1</sup> ou %COD	Supelite™ DAX-8 (Sigma-Aldrich), Amberlite® XAD-4 (Sigma-Aldrich)	1	± 3%	Eau brute filtrée + eaux traitées filtrées (2 doses : 2 et 50 mg/L)
	Fractionnement par exclusion stérique	COT : mg-C.L <sup>-1</sup> UV : u.a	Pompe 1525 Binary HPLC PUMP Waters + 715 PLUS Autosamplers Waters + 2487	1	± 10% (COD)	Eau brute filtrée + eaux traitées filtrées (2 doses : 2 et 50 mg/L)

Partie 2. Matériels et Méthodes

		Fluo : u.a	Dual $\lambda$ Absorbance detector Waters + Sievers 900 Portable TOC- Analyzer-General Electrics		$\pm$ 3% (UV/Fluo)	
--	--	------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	-----------------------	--

Technique analytique	Avantages	Inconvénients
Fluorescence 3D	Rapidité, simplicité	Ne donne pas d'information sur les mécanismes mis en jeu Toutes les MON ne fluorescent pas Possibles interférences (phénomène de Quenching)
Fluorescence 3D + PARAFAC	Validation mathématique d'observations empiriques Sélection des informations les plus pertinentes	Risque de perte d'information si les composantes se retrouvent moyennées
Fractionnement sur résines XAD	Résultats quantitatifs si technique couplée avec mesures COD Possibilité de coupler avec Fluorescence 3D pour approfondir les résultats et obtenir des informations sur la sélectivité	Durée d'analyse très élevée (6h pour fractionner un échantillon sur une seule résine) Ne donne pas d'information sur les mécanismes mis en jeu Dans le cas d'échantillons contenant du chitosan libre résiduel, il y a une évolution rapide du COD dans les filtrats
SEC-UV-Fluo-COD	Résultats quantitatifs par COD Possibilité de coupler avec la fluorescence pour approfondir les résultats sur la sélectivité Quantification du chitosan libre résiduel	Durée d'analyse élevée Sensibilité à de nombreux paramètres (force ionique, pH...) et possibilité d'interactions secondaires (électrostatiques, hydrophobes)

## PARTIE 3

---

ÉTUDE DE LA RELATION STRUCTURE-RÉACTIVITÉ  
DE MATÉRIAUX HYBRIDES CHITOSAN-  
MONTMORILLONITE : APPLICATION AU  
TRAITEMENT D'UNE MOLÉCULE MODÈLE (METHYL  
ORANGE)

La synthèse bibliographique (Partie 1) a montré que l'utilisation des sels métalliques, réactifs traditionnellement mis en œuvre pour la coagulation-floculation des eaux naturelles, contribue de manière significative aux impacts environnementaux des filières de production d'eau potable. De plus, ces sels sont peu efficaces sur les composés organiques hydrophiles dissous. Dans cette Partie 3, les travaux portent sur la préparation et l'optimisation de matériaux composites chitosan-montmorillonite (CS/MMT) dans l'objectif de développer des coagulants-floculants à base de produits naturels qui soient performants pour l'élimination de ces composés hydrophiles. En effet, la Montmorillonite (MMT) et le chitosan (CS) présentent chacun des propriétés de sorption vis-à-vis de nombreux contaminants, dont les colorants, qui sont généralement utilisés comme polluants modèles dans les eaux (Partie 1.II.1.c.iv et Partie 1.II.2.c). La bibliographie a mis en avant que mélangés ensemble, par des effets d'intercalation et d'interactions électrostatiques, MMT et CS conduisent à la formation de matériaux organo-argileux présentant de bonnes capacités de coagulation-floculation. Cependant, les méthodes de préparation des hybrides chitosan-argile sont diverses et, en conséquence, les résultats peuvent être très divergents (Partie 1.III).

Dans cette partie, l'hypothèse que la réactivité du matériau hybride vis-à-vis des composés organiques est dépendante de sa structure et que celle-ci peut être optimisée en jouant sur les conditions opératoires mises en œuvre lors de la préparation du matériau et sur les propriétés physico-chimiques des matières premières, CS et MMT, est formulée. Pour tester cette hypothèse, différents matériaux sont produits en laboratoire en faisant varier : le ratio polymère/argile, l'ordre d'ajout du polymère par rapport à l'argile, la cinétique d'introduction du polymère, la masse moléculaire du polymère, la nature du cation interfoliaire de la MMT et enfin l'ajout d'un traitement en post-préparation (séchage). L'objectif est alors double : déterminer l'influence de chaque paramètre sur la structure du matériau puis établir une relation entre la structure obtenue et la réactivité du matériau vis-à-vis d'un contaminant cible (Partie 3.I). La structure des matériaux est étudiée au travers d'analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) et par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que leur réactivité est évaluée par le biais de jar-tests. Les matériaux étant développés dans le cadre d'une utilisation pour la production d'eau potable, une attention particulière sera portée à la minimisation de la teneur en polymère résiduel dissous dans l'eau après traitement, compte tenu des potentiels dysfonctionnements pouvant être causés sur les étapes de traitement se situant en aval dans les filières de potabilisation. Des bilans matière sont ainsi réalisés au travers d'une quantification de la teneur en COD avant et après jar-test, puis couplés aux mesures d'abattement du polluant cible obtenues par spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la concentration en CS résiduel.

L'étude porte, dans un premier temps (Partie 3.I), sur le traitement d'eaux modèles produites à partir d'une matrice d'eau osmosée à laquelle est ajoutée un colorant anionique à pH 5,5, le Méthyl Orange, simulant la présence de composés organiques difficilement éliminables avec les sels métalliques classiques. Cette matrice est, dans un second temps, complexifiée par l'ajout de force ionique (Partie 3.II). Les tests ont d'abord été réalisés dans une matrice d'eau minérale commerciale contenant le polluant cible (Partie 3.II.1), puis dans des solutions de  $\text{CaCl}_2$ , afin d'évaluer l'impact de la force ionique, et plus particulièrement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , sur la structure et donc sur la réactivité du matériau (Partie 3.II.2). Ces ions, naturellement abondants dans les eaux naturelles, sont connus pour être facilement échangeables avec les cations interfoliaires de la MMT et présentent donc un potentiel de déstabilisation vis-à-vis de la structure des matériaux hybrides devant être étudié.

Au terme de cette première partie d'étude, les paramètres primordiaux influençant la structure, la réactivité et la stabilité des hybrides CS/MMT auront été déterminés afin de pouvoir sélectionner les réactifs présentant le plus de potentiel à être utilisés lors d'essais de traitement d'eaux naturelles (Partie 4).

## I. Sorption du Methyl Orange en eau ultra-pure

### I.1. Réactifs de référence : réactivité et caractérisation

Le Methyl Orange (MO) est un colorant anionique très soluble en milieu aqueux (5,2 g/L à 20°C ; données fabricant) qui a été sélectionné comme exemple de la fraction hydrophile des MON et qui est difficilement éliminable par le chlorure ferrique (Sharp *et al*, 2006 ; Fearing *et al*, 2004). Les jar-tests sont réalisés à pH=5,5 afin d'être à un pH suffisamment acide pour que le biopolymère soit soluble et que 95% de ses fonctions amines soient protonées et réactives (Darder *et al*, 2003). En ne descendant pas à un pH inférieur à 5,5 pour obtenir 100% de fonctions protonées, l'objectif est de rester proche des conditions industrielles de traitement d'eau potable et de ne pas nécessiter de consommation importante de réactifs pour réguler le pH, ce qui engendrerait des coûts et impacts environnementaux supplémentaires. Par ailleurs, Hu *et al*. (2016) préconisent de travailler à pH=5,5 plutôt que dans des conditions plus acides afin de maintenir un bon équilibre entre la densité de charge et la flexibilité des macromolécules. Le pH acide favorise les interactions entre un polymère chargé positivement et une argile chargée négativement.

Le chitosan et la montmorillonite (MMT) étant deux principales références des travaux menés, ces composés ont été caractérisés par DRX (Figure 3-1.a) et par FTIR (Figure 3-1.b et c). Il est à noter que les analyses en DRX ont été effectuées sur des composés séchés sur lame, ce qui peut induire des différences avec les systèmes réels en milieu aqueux. Pour une MMT saturée en sodium et monohydratée, l'angle de diffraction  $2\theta$  est de  $7,1^\circ$  (Humidité Relative RH $\approx$ 35%), ce qui correspond à une distance basale pour le plan réticulaire (001) de  $d_{001}=12,40 \text{ \AA}$  et est en accord avec la littérature ( $d_{001}=12,40 \text{ \AA}$  pour Ferrage *et al*, 2005 et  $d_{001}=12,50 \text{ \AA}$  pour Lertsutthiwong *et al*, 2012 pour RH $\approx$ 35%). Les spectres FTIR en Figure 3-1.b et c donnent les bandes vibrationnelles caractéristiques de chacun des composés et leurs attributions sont résumées dans le Tableau 3-1 (Kausar *et al*, 2018 ; Wang *et al*, 2005 ; Darder *et al*, 2003).

Tableau 3-1. Bandes FTIR caractéristiques du chitosan et MMT

Chitosan		MMT	
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1075	v(C-O-C)	400-600	$\delta$ (Si-O)
1320	v(C=O) amide III	700-900	$\delta$ (M-OH)
1560-1570	$\delta$ (NH <sub>3</sub> )	1000-1200	v(Si-O)
1650	v(C=O) amide I	1650	$\delta$ (H-O-H)
2800-3000	v(C-H)	3000-3600	v(H-O-H)
3000-3400	v(N-H), v(O-H)	3630	v(Al,Mg-OH)



Les caractéristiques structurales et les performances de sorption du MO avec FeCl<sub>3</sub>, MMT et CS ont ainsi été évaluées et serviront de références pour l'ensemble des travaux de ce manuscrit.

L'isotherme de sorption du MO par FeCl<sub>3</sub> (Figure 3-1.d) démontre la très faible réactivité de ce sel métallique vis-à-vis du colorant quelle que soit la concentration de colorant dans le jar-test ( $Q_{e\ max}= 7,9$  mg-MO/g-Fe). Par ailleurs, la montmorillonite (MMT) ne présente aucune réactivité avec le MO du fait des charges négatives des feuillets liées à sa structure (Figure 3-1.d). En revanche, les deux types de chitosan (CS), de même Degré de Désacétylation (DD) mais de poids moléculaires variables (Partie 2.1.2), présentent une capacité de sorption plus importante vis-à-vis du MO. Celle-ci est croissante avec la concentration à l'équilibre du MO dans le jar-test (Figure 3-1.d). Ainsi, pour  $C_e=19,0$  mg-MO/L, CS élimine une quantité maximale à l'équilibre  $Q_{e\ max}$  de 122,9 mg-MO/g-CS lorsqu'il a un Haut Poids Moléculaire (HMW) et  $Q_{e\ max}=153,5$  mg-MO/g-CS pour un Faible Poids Moléculaire (LMW).

Avec ses fonctions amines protonées, le polymère est capable de fixer le MO en formant des interactions électrostatiques (Umpuch *et al*, 2013 ; Crini *et al*, 2009). Lors des jar-tests, la dose de traitement est de 10 mg/L pour chaque essai, ce qui signifie que, sur la base d'un calcul théorique à partir d'une stœchiométrie 1/1 entre une fonction amine protonée du CS et la fonction acide sulfonique déprotonée du colorant, le  $Q_{e\ max}$  attendu est de 1359 mg-MO/g-CS (Eq 3-1).

$$Q_{e\ max} = \frac{0,95 \cdot DD \cdot M_{MO}}{M_{chit.}} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

$Q_{e\ max}$  : quantité maximale à l'équilibre de MO éliminé par gramme de chitosan (mg-MO/g-CS)

0,95 : degré d'ionisation du chitosan à pH=5,5

DD : degré de désacétylation du chitosan (75%)

$M_{MO}$  : masse molaire de MO (327,34 g/mol)

$M_{chit.}$  : masse molaire moyenne du chitosan (171,5 g/mol)

Or, les isothermes de la Figure 3-1.a montrent que seulement 9-11% des fonctions amines sont réactives aux plus fortes concentrations, le chitosan LMW étant un meilleur sorbant que le chitosan HMW au-delà de  $C_e= 5$  mg-MO/L. Ces résultats suggèrent que la réactivité du chitosan est dépendante de sa conformation en milieu aqueux et de sa masse moléculaire. En effet, à pH=5,5, les chaînes de polymère forment des pelotes statistiques lorsqu'elles sont en solution et leur enchevêtrement est d'autant plus important que la masse moléculaire augmente (Guibal *et al*, 2007 ; Ashmore *et al*, 2000). Les interactions résultant de cet enchevêtrement réduisent la mobilité des chaînes de polymère et leur disponibilité à interagir avec des molécules anioniques. Par ailleurs, il a été démontré que la rigidité des chaînes de CS augmente avec la masse moléculaire pour un DD donné (Schatz *et al*. 2003, 2004), induisant une gêne stérique et une perte de mobilité qui peut affecter la sorption du MO.

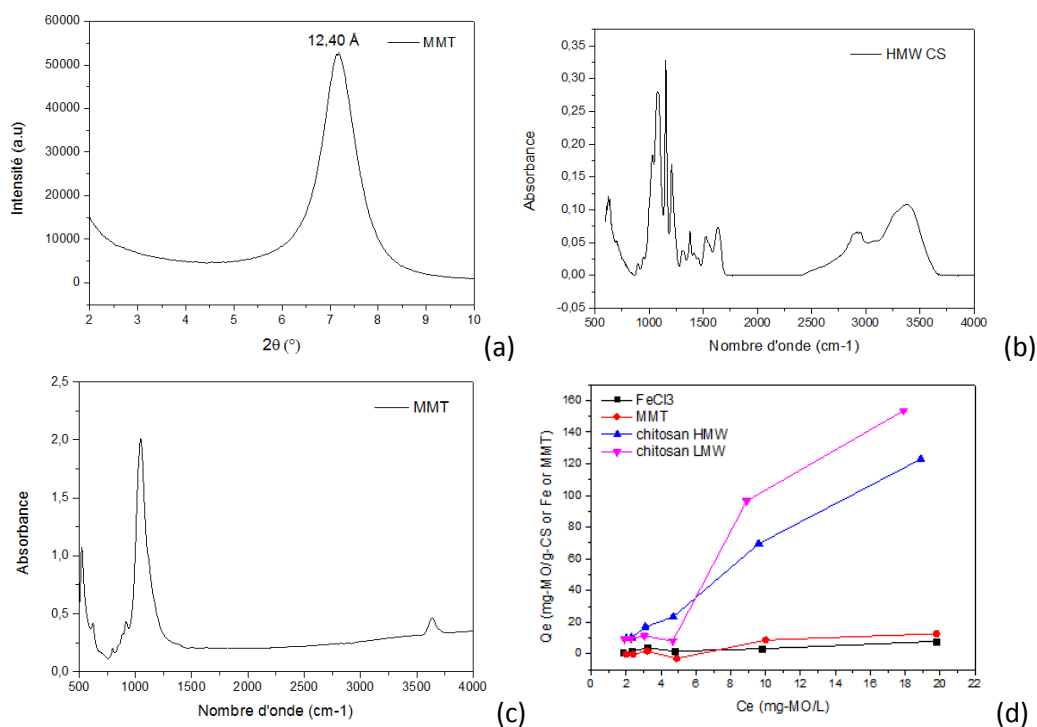


Figure 3-1. (a) Diffractogramme de la montmorillonite MMT, (b) spectre FTIR du chitosan HMW, (c) spectre FTIR de la MMT, (d) isothermes de sorption du MO avec  $FeCl_3$ , MMT et le chitosan de Haut Poids Moléculaire (HMW) ou Faible Poids Moléculaire (LMW).

Ainsi, plusieurs paramètres physico-chimiques ont été étudiés afin d'évaluer leur degré d'influence sur la structure, la stabilité et la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite. Dans la Partie 3.1.2 sont répertoriés les paramètres ayant une influence sur la structure des hybrides et leurs performances. La Partie 3.1.3 se focalise sur les paramètres physico-chimiques ayant une influence sur la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite dans un objectif de minimisation de la concentration en chitosan libre dans le milieu.

## 1.2. Influence des paramètres physico-chimiques sur la structure des hybrides et impact sur leur réactivité

### 1.2.a) Protocole de préparation et masse moléculaire du chitosan

Dans l'ensemble de ce chapitre, les hybrides chitosan-montmorillonite sont préparés avec un ordre d'ajout des composés CS/MMT correspondant à l'ajout de la solution de chitosan dans la suspension de montmorillonite. L'influence du protocole par un ajout inverse, MMT/CS, étant négligeable lors d'une étude en eau modèle, la discussion sur les essais menés est détaillé en Partie 3.1.2.b. La reproductibilité de la préparation des hybrides sur leur structure et leur réactivité, ainsi que leur stabilité dans le temps, sont présentées en Annexes 3-1, 3-2 et 3-3.

Les résultats présentés en Figure 3-3 permettent de comparer les informations structurales et la réactivité des hybrides préparés avec un ratio massique chitosan/argile  $w=0,5$  g/g et sans étape de séchage pour deux masses moléculaires de chitosan (HMW et LMW) et deux protocoles d'ajout possibles (rapides (F) et lentes (S); se référer à la Partie 2.1.2 du Matériels et Méthodes). Ce ratio  $w=0,5$  g/g correspond à 287% de la Capacité d'Échange Cationique (CEC) de la MMT sodique (Tableau 2-3 de la Partie 2.1.2.b). De ce fait, les conditions sont, a priori, favorables à un échange total des ions  $\text{Na}^+$  avec les chaînes de polymère au sein des espaces interfoliaires de l'argile.

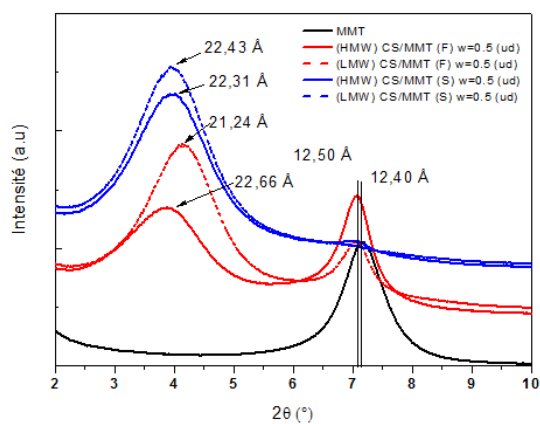
La Figure 3-2.a présente les diffractogrammes des hybrides préparés ainsi que celui de la MMT sodique. Le pic de diffraction à  $2\Theta=7,1^\circ$  est caractéristique d'une montmorillonite saturée au sodium (à température ambiante et pour une humidité relative  $\text{HR}\approx 35\%$ ) et permet d'établir que sa distance basale est de  $12,40 \text{ \AA}$  en appliquant la loi de Bragg (Ferrage *et al*, 2005 ; Smith, 1977). Sa structure est présentée en Figure 3-3.a. Ce pic de diffraction est également présent dans les diffractogrammes des hybrides préparés selon le protocole rapide (F) ; cependant, il existe un deuxième pic de diffraction à  $2\Theta\approx 3,5^\circ$ . Pour (HMW) et (LMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud), ce deuxième pic de diffraction indique qu'il existe dans l'hybride des particules d'argile avec des distances basales de  $d=22,66 \text{ \AA}$  et  $d=21,24 \text{ \AA}$  respectivement. Les hybrides préparés sont ainsi constitués de deux types de feuillets : des feuillets saturés au sodium ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) et des feuillets contenant du chitosan intercalé ( $d\approx 22,00 \text{ \AA}$ ) (Figure 3-3.c). Le protocole rapide (F) ne favorise donc pas un échange d'ions complet entre CS et  $\text{Na}^+$ . Considérant que l'épaisseur d'un feuillet de MMT est de  $9,60 \text{ \AA}$  (Wu *et al*, 2015 ; Ferrage *et al*, 2005, 2007 ; Darder *et al*, 2003), la distance interfoliaire des feuillets contenant du chitosan pour chaque hybride est d'environ  $13 \text{ \AA}$ . En effet, lorsque les macromolécules de CS pénètrent entre les feuillets par échange d'ions avec  $\text{Na}^+$  pour compenser les charges négatives structurales de MMT par des interactions électrostatiques, la distance basale entre les feuillets augmente du fait de l'encombrement stérique des macromolécules, de l'hydratation et de la possible superposition de couches de chaînes de polymère selon le modèle de Darder *et al*. (2003). Okuyama *et al*. (1997) ont mesuré que la dimension d'un cristal occupé par une chaîne de chitosan est de  $8,95 \text{ \AA}$  contre  $4,74 \text{ \AA}$  pour la chitine (Minke *et al*, 1978). Avec une distance interfoliaire de  $13,00 \text{ \AA}$ , il peut être mis en hypothèse que les macromolécules de CS ne forment donc pas une monocouche intercalée entre les feuillets de MMT ou une bicouche de chaînes scrupuleusement superposées les unes sur les autres mais un enchevêtrement désorganisé au sein des espaces interfoliaires. La baisse de l'intensité du pic de diffraction correspondant aux feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) pour l'hybride (LMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) indique que les chaînes de polymère de faible poids moléculaire pénètrent plus aisément dans les espaces interfoliaires de MMT pour substituer  $\text{Na}^+$  que lorsqu'elles sont de haut poids moléculaire.

Pour ce protocole, il est également observé en Figure 3-2.a que les deux pics de diffraction sont symétriques et distincts. Ainsi, les feuillets contenant du chitosan intercalé et les feuillets sodiques coexistent mais s'associent peu ; les structures des hybrides sont ségréguées (Lagaly *et al*, 2016) (Figure 3-3.c). Il peut être supposé qu'en raison de la forte densité de charge du polymère par rapport à la MMT, lors d'un ajout rapide, l'augmentation brutale de la force ionique a provoqué la floculation immédiate de certaines particules d'argile sodique (par pontage entre particules par le chitosan menant à la formation de flocs ou neutralisation de la charge et formation d'agrégats) tandis que pour d'autres, le chitosan a eu le temps de s'intercaler, créant ainsi ces structures ségréguées.

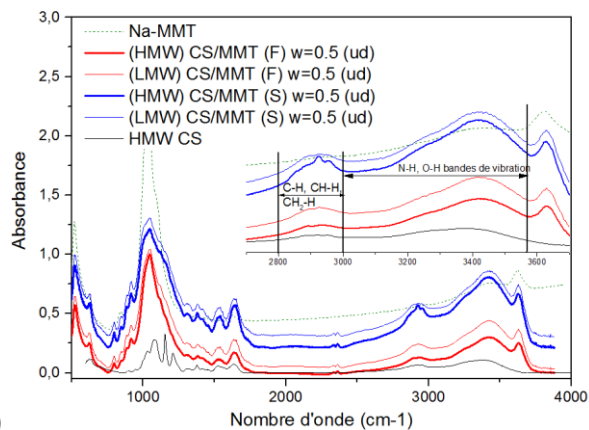
Lors d'un protocole d'ajout lent (S), le pic de diffraction des feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) est de très faible intensité pour les deux hybrides, ce qui indique que ce protocole est favorable à une intercalation complète des chaînes de CS entre les feuillets du matériau argileux (Figures 3-2.a et 3-3.b). Il est observé que la distance basale des feuillets saturés en polymère est de  $d \approx 22,35 \text{ \AA}$  pour les deux masses moléculaires du CS lors du protocole lent (S). Darder *et al.* (2003) ont observé que les composites chitosan-montmorillonite, préparés selon ce même type d'ajout lent, ont une distance basale pouvant varier de  $d=14,50 \text{ \AA}$  pour une couche de CS intercalé (composite de ratio massique  $w=0,08 \text{ g/g}$ ) à  $d=20,90 \text{ \AA}$  pour une bicouche de polymère intercalé (ratio massique  $w=1,61 \text{ g/g}$ ). Selon les auteurs, avec ce type d'ajout, l'organisation au sein des matériaux consiste en des couches linéaires et parallèles de macromolécules. En Figure 3-2.a, les épaisseurs des espaces interfoliaires obtenus pour les hybrides CS/MMT (F ou S)  $w=0,5$  (ud) étant supérieures à  $d=20,90 \text{ \AA}$  pour un ratio massique inférieur à celui indiqué par Darder *et al.* (2003), l'hypothèse que les macromolécules intercalées soient organisées en multicouches ou optent pour une structure désorganisée dans les espaces interfoliaires peut être formulée. L'intercalation complète des chaînes de CS et l'absence d'un pic de diffraction lié à des feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) pour une préparation par un protocole d'ajout lent ont également été constatés par Darder *et al.* (2003). Ainsi, avec un protocole d'ajout lent, il n'y a pas d'augmentation brutale de la force ionique comme pour le protocole rapide qui conduirait à la floculation d'une partie des particules sodiques mais une sorption progressive des macromolécules sur les feuillets de MMT. La plus forte affinité de CS par rapport au sodium pour les particules d'argile a donc conduit quasi-exclusivement à des feuillets saturés en polymère.

Les spectres FTIR de la Figure 3-2.b mettent en évidence les bandes de vibration caractéristiques du chitosan, de la montmorillonite et des modifications apportées à celles-ci par l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets de MMT pour les hybrides. Les pics caractéristiques de CS et MMT (Tableau 3-1) sont ainsi retrouvés sur les spectres des hybrides. Les bandes vibrationnelles les plus affectées par l'intercalation du chitosan au sein des feuillets d'argile sont celles des groupements CH ( $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi, ces bandes de vibration sont plus fines et mieux résolues pour les hybrides que pour le CS d'origine, ce qui dénote une plus faible mobilité des chaînes polymériques, excepté pour (HMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) (Afanas'eva *et al.*, 2013 ; Cole *et al.*, 2008). Dans cette même zone de nombres d'onde, l'hybride (HMW) CS/MMT (S)  $w=0,5$  (ud) présente des bandes mieux résolues. Ce résultat est cohérent avec les diffractogrammes obtenus. En effet, les diffractogrammes ayant démontré que l'intercalation des chaînes est complète avec un protocole lent, le confinement généré par cette intercalation implique une plus faible mobilité des chaînes et une meilleure résolution des bandes spectrales FTIR.

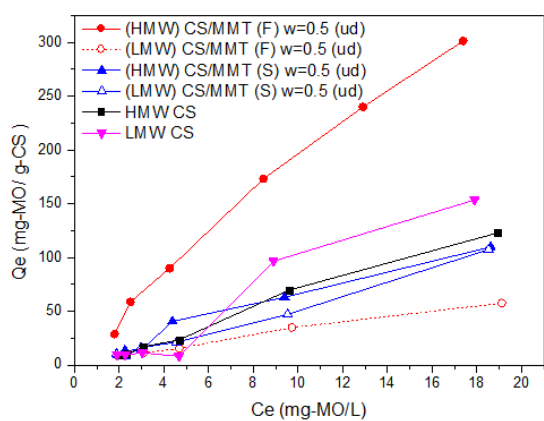
Il est observé que les bandes spectrales sont moins résolues avec (LMW) CS/MMT (S)  $w=0,5$  (ud) qu'avec le chitosan HMW bien que le protocole soit le même (Figure 3-2.b). Ceci indique qu'après intercalation des macromolécules entre les feuillets argileux, les chaînes plus courtes sont plus flexibles que des chaînes longues. Sur le même principe de raisonnement avec le protocole rapide, (HMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) a une résolution moins définie que (LMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud), ce qui suggère que l'hybride préparé avec un CS de haut poids moléculaire serait plus flexible que celui de faible poids moléculaire, constat par ailleurs contradictoire avec les observations menées sur les diffractogrammes. Pour remédier à cette divergence analytique, il peut être mis en hypothèse que lors d'une préparation avec un protocole rapide (F), les chaînes de polymère ne s'intercaleraient pas dans leur entièreté entre les feuillets de MMT mais partiellement, laissant ainsi une fraction de leurs chaînes à l'extérieur des particules d'argile et suffisamment mobiles (Figure 3-3.c).



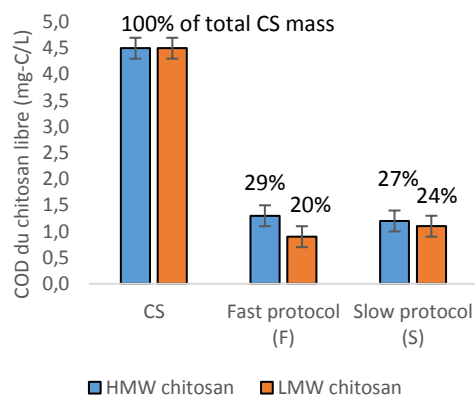
(a)



(b)

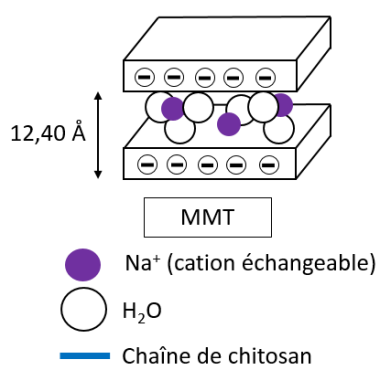


(c)

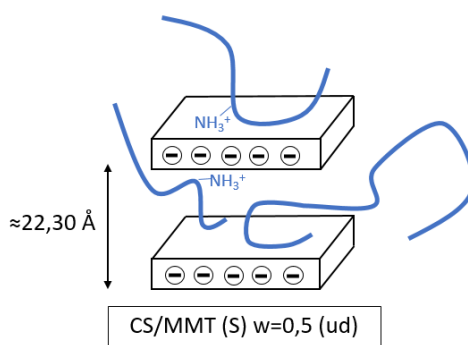


(d)

Figure 3-2. (a) Diffractogrammes, (b) spectres FTIR, (c) isothermes de sorption du MO et (d) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour la montmorillonite MMT, le chitosan et les hybrides CS/MMT (F)  $w=0.5$  (ud), CS/MMT (S)  $w=0.5$  (ud) préparés avec du chitosan de Haut Poids Moléculaire (HMW) ou de Faible Poids Moléculaire (LMW).



(a)



(b)

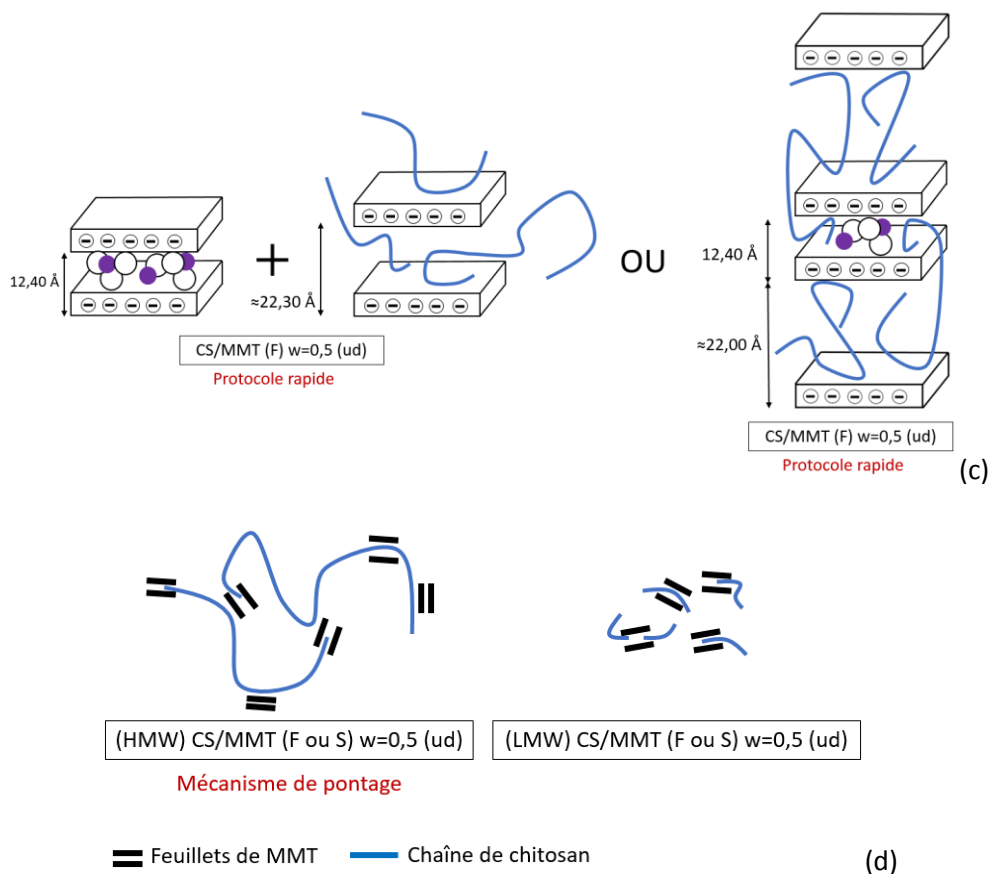


Figure 3-3. Structures schématiques et hypothétiques (a) de la montmorillonite saturée au sodium, (b) de l'hybride préparé selon le protocole lent (S), (c) de l'hybride préparé selon le protocole rapide (F) avec deux structures envisageables, (d) des hybrides préparés en fonction du poids moléculaire du chitosan

Il est à noter que l'ensemble des schémas (de type Figure 3-3) présentés dans la Partie 3 sont à titre indicatif afin de faciliter la compréhension de la structure des hybrides. Les échelles n'ont pas été respectées.

La réactivité des différents hybrides est représentée en Figure 3-2.c par les isothermes de sorption du MO. La quantité de MO sorbé est normalisée par rapport à la masse de CS introduit dans le jar-test par les hybrides car le polymère est l'espèce réactive. Il est observé que les hybrides issus du protocole lent (S), quelle que soit la masse moléculaire du CS, ont des réactivités très similaires et une capacité de sorption croissante avec la concentration initiale en MO, le maximum étant  $Q_{e\ max} = 110\ \text{mg-MO/g-CS}$  à  $C_e = 19\ \text{mg-MO/L}$ . Leur réactivité est légèrement inférieure à celle du CS seul ( $Q_{e\ max} = 123\ \text{mg-MO/g-CS}$  à  $C_e = 19\ \text{mg-MO/L}$  pour HMW CS). Or, avec un ratio massique  $w=0,5\ \text{g/g}$  utilisé pour la préparation des hybrides, la quantité de CS équivaut à 3 fois la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la MMT (Partie 2.1.2.b), ce qui implique qu'une part non négligeable de CS est libre dans la solution d'hybride. D'après les analyses au COT-mètre (Figure 3-2.d), cette part de CS libre correspond à 20-30 % de la masse totale de CS pour tous les hybrides. Il est important de rappeler que la notion de chitosan libre se réfère au COD d'une quantité de chaînes de polymère qui ne sont pas liées à des particules de

montmorillonite ou sorbées sur des particules suffisamment petites pour que les structures ne soient pas retenues par une membrane de pores  $0,45\mu\text{m}$  et que cette mesure est effectuée après la préparation des hybrides et avant tout essai en jar-test avec le MO. Il est donc intéressant de constater que la quantité de chitosan libre (20-30%) est équivalente entre les quatre hybrides alors que les méthodes de préparation sont différentes et qu'il a été observé que les structures des hybrides sont également distinctes. Enfin, il est observé que pour une même dose de traitement à  $10\text{ mg-CS/L}$ , la réactivité de cette dose, c'est-à-dire un mélange de composite chitosan/montmorillonite et du chitosan libre en solution, est équivalente à celle d'une solution de CS seul. Il est donc déduit que les chaînes intercalées entre les feuillets de MMT participent à l'élimination du colorant. Les performances équivalentes des deux hybrides du protocole lent pourraient être justifiées par l'encombrement stérique lié à HMW et la difficulté pour les molécules de colorant d'accéder aux fonctions amines situées au cœur des espaces interfoliaires. (Figure 3-2.b).

L'influence de la masse moléculaire sur la réactivité des hybrides est observable avec la Figure 3-2.c. Dans le cas d'un protocole rapide (F), avec LMW, la capacité de sorption de l'hybride chute par rapport au CS seul ( $Q_{e\text{ max}}= 57\text{ mg-MO/g-CS}$  à  $C_e= 19\text{ mg-MO/L}$ ) tandis que l'hybride préparé avec HMW est 2,4 fois plus réactif que CS ( $Q_{e\text{ max}}= 301\text{ mg-MO/g-CS}$  à  $C_e= 19\text{ mg-MO/L}$ ). La masse moléculaire est donc un facteur important de la réactivité des hybrides en protocole rapide (F). Grâce à l'intercalation partielle des chaînes de polymère lors ce protocole (Figure 3-3.a) et leur mobilité, les macromolécules de haut poids moléculaire ont la possibilité de s'étirer et de rendre plus accessibles les fonctions amines par des mécanismes de pontage sur plusieurs particules d'argile (Figure 3-3.d) (Roussy *et al*, 2005 ; Chen *et al*, 2003). Les pontages inter-particulaires augmentent ainsi les probabilités d'interaction avec MO et la réactivité de l'hybride (HMW) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud). Ce mécanisme est ainsi similaire à celui observé par Roussy *et al*. (2005), Chen *et al*. (2003) et Li *et al*. (2003) pour la plus grande réactivité d'un chitosan de haut poids moléculaire à se sorber sur de la bentonite par rapport à un chitosan de faible poids moléculaire. Enfin, il ressort de la Figure 3-2.d que pour une même dose de réactif de  $10\text{ mg-CS/L}$ , le COD du chitosan résiduel diminue fortement grâce à la formation des hybrides (COD= $4,5\text{ mg-C/L}$  pour le CS en solution contre COD= $0,9-1,3\text{ mg-C/L}$  pour les hybrides préparés). L'intercalation des macromolécules entre les feuillets de MMT permet d'obtenir des floccs de masse suffisamment conséquente pour pouvoir sédimenter avant même tout procédé de coagulation-floculation quel que soit l'hybride considéré.

En conséquence, l'intercalation de chaînes de chitosan entre des feuillets de minéraux argileux pour former des hybrides se révèle être un mécanisme favorable et prometteur pour l'élimination du Methyl Orange, un colorant pour lequel le chlorure ferrique n'a que très peu d'affinité. La structure et la réactivité des hybrides sont fortement dépendantes du protocole d'ajout des composés et du poids moléculaire du chitosan (Tableau 3-2). Ainsi, les performances sont supérieures au chitosan seul pour un protocole rapide (F) avec un CS de haut poids moléculaire, ces conditions aboutissant à une intercalation partielle de très longues chaînes flexibles leur permettant de former des pontages inter-particulaires et assurant ainsi une meilleure disponibilité des fonctions amines. L'intercalation des macromolécules permet de minimiser la concentration en chitosan libre dissous, un élément perturbateur du bon fonctionnement des étapes de traitement situées en aval de la coagulation-floculation, tout en maintenant la réactivité des fonctions amines dans les espaces interfoliaires. L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres		Structure	Réactivité	Influence
Poids moléculaire du chitosan	HMW CS	Encombrement stérique, intercalation partielle des chaînes entre les feuillets	Bonnes performances en protocole (F) (mobilité des chaînes en-dehors des feuillets + pontages inter-particulaires) $Q_{e\ max} = 301\ \text{mg-MO/g-CS}$ $\approx 28\% \text{ CS libre}$	Majeure
	LMW CS	Echange favorable avec $\text{Na}^+$ , intercalation complète des chaînes entre les feuillets, structure ordonnée	Inférieure au chitosan (chaînes courtes très intercalées donc sorption moins efficace) $Q_{e\ max} < 153\ \text{mg-MO/g-CS}$ $\approx 22\% \text{ CS libre}$	
Protocole d'ajout	Rapide (F)	Substitution partielle de $\text{Na}^+$ , chitosan intercalé en multi-couches	Bonne performance avec HMW CS (mobilité des chaînes + pontage) $Q_{e\ max} = 301\ \text{mg-MO/g-CS}$ $\approx 25\% \text{ CS libre}$	Majeure
	Lent (S)	Substitution complète de $\text{Na}^+$ , chitosan intercalé en multi-couches	Inférieure au chitosan seul (encombrement stérique + accessibilité restreinte aux espaces interfoliaires) $Q_{e\ max} < 153\ \text{mg-MO/g-CS}$ $\approx 25\% \text{ CS libre}$	

Pour la suite de l'étude, l'absence de nomenclature (HMW/LMW) signifie que le chitosan est par défaut de Haut Poids Moléculaire (HMW).

#### 1.2.b) Ordre d'ajout des composés dans le protocole de préparation des hybrides

Les hybrides chitosan-montmorillonite de la Figure 3-4 ont été préparés selon un protocole rapide (F) avec un ratio massique polymère/argile de  $w=0,5\ \text{g/g}$  et sans étape de séchage (notation « ud »). L'influence de l'ordre d'ajout des composés (ajout de la dispersion d'argile dans la solution de chitosan MMT/CS ou le protocole inverse CS/MMT) sur la structure et la réactivité des hybrides a été étudiée. A ce jour, ce facteur n'a pas été observé dans la littérature scientifique concernant ce type d'hybride.

Les diffractogrammes des deux hybrides en Figure 3-4.a sont similaires et les écarts observés non significatifs d'après les essais menés sur la reproductibilité de la préparation des hybrides et la répétabilité des mesures en DRX présentés en Annexe 3-1. Cette similitude indique que les deux hybrides présentent des structures analogues. En plus du pic caractéristique des feuillets de MMT saturés en sodium (distance basale  $d \approx 12,40\ \text{Å}$ ), les deux hybrides ont un pic de diffraction correspondant aux feuillets de MMT comportant des chaînes de polymère intercalées ( $d \approx 24,50\ \text{Å}$ ). Il



est également constaté que la présence de ces deux pics de diffraction indique que l'échange d'ions entre  $\text{Na}^+$  et CS n'est pas total et qu'il subsiste des feuillettes sodiques au sein de l'hybride (Figure 3-4.e). Les isothermes de sorption en Figure 3-4.b, ainsi que la concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (Figure 3-4.c) et du chitosan résiduel après un jar-test à 5 mg-MO/L (Figure 3-4.d) présentent des résultats similaires pour les deux réactifs mis en jeu, ce qui confirme que l'ordre d'ajout des composants n'a pas de conséquence sur la réactivité des hybrides vis-à-vis du colorant étudié. Les concentrations en COD en Figure 3-4.c permettent d'établir que 33% de la quantité de chitosan contenue dans une dose de 10 mg-CS/L se retrouvent sous forme de chitosan libre.

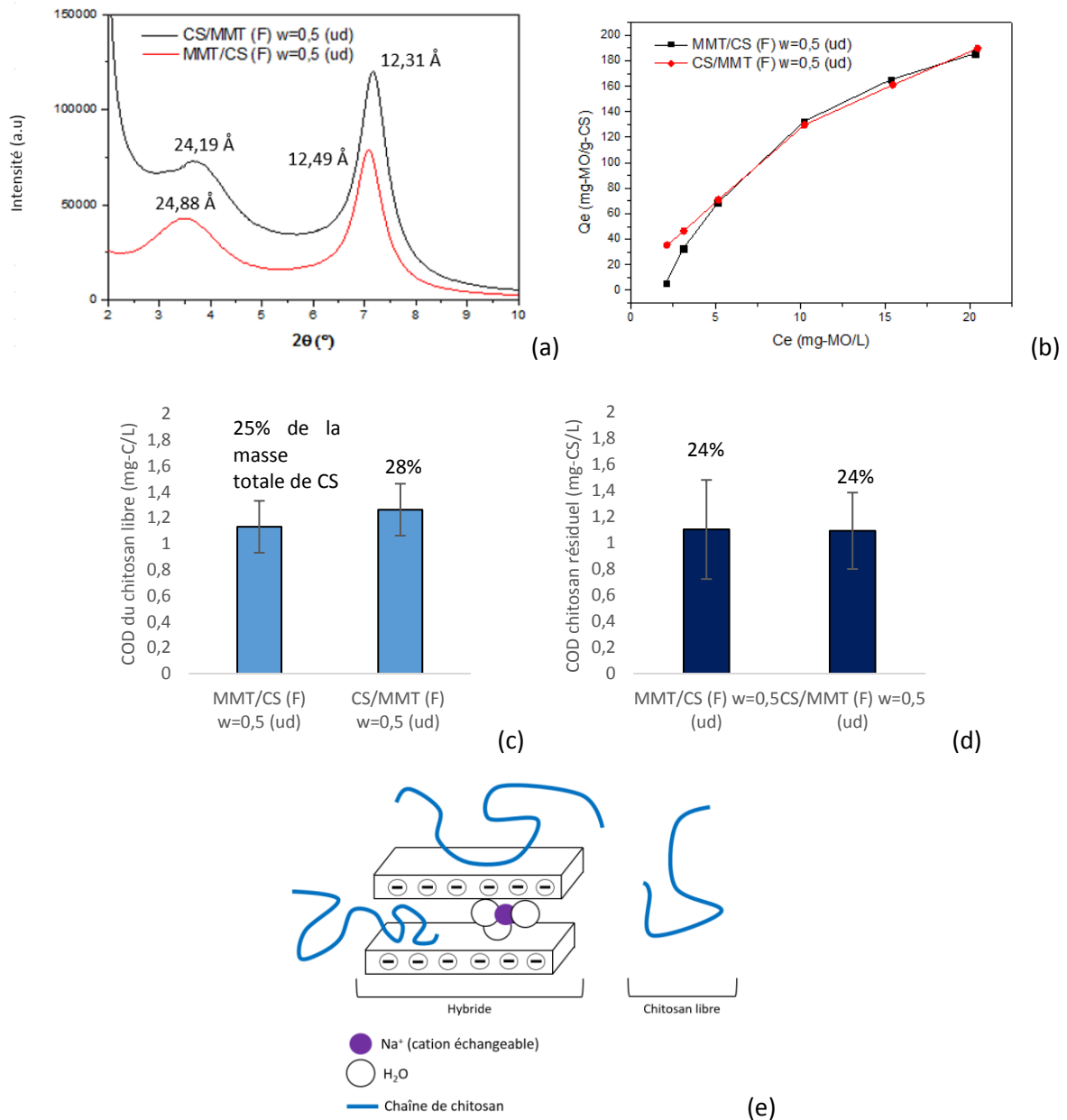


Figure 3-4. (a) diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO, (c) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) et (d) concentration en COD du chitosan résiduel après jar-test à 5 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) pour les hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (ud) et CS/MMT (F) w=0,5 (ud); (e) structure schématique d'un hybride chitosan-montmorillonite comportant des feuillettes sodique et du CS intercalé

Ainsi, pour l'ensemble des travaux menés sur l'étude en eaux modèles, seuls les résultats sur les hybrides de type « CS/MMT » ont été considérés.

L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres		Structure	Réactivité	Influence
Ordre d'ajout des composés	CS/MMT	Structures analogues	Réactivités analogues	<b>Mineure</b>
	MMT/CS		$Q_{e \max} = 180 \text{ mg-MO/g-CS}$ $\approx 25\% \text{ CS libre}$	

### 1.2.c) Ratio massique polymère/argile

Pour approfondir l'étude sur la relation structure-réactivité des hybrides, trois ratios massiques polymère/argile ont été testés ( $w=0,125$  ;  $0,5$  et  $1 \text{ g/g}$  avec une masse identique de MMT pour chaque préparation). Ces ratios correspondent respectivement à  $0,7$ ,  $2,7$  et  $5,4$  fois la CEC de la montmorillonite (Partie 2.1.2.b). Ces hybrides ont tous un ordre d'ajout CS/MMT et sont préparés avec du chitosan de haut poids moléculaire (HMW) selon le protocole (F) ou (S) et utilisés directement en jar-test (sans étape de séchage). Il est à noter que les jar-tests étant effectués à dose constante de chitosan ( $10 \text{ mg-CS/L}$ ), c'est la quantité d'argile introduite qui décroît proportionnellement lors des essais.

Les diffractogrammes en Figures 3-5.a et b montrent que quel que soit le protocole, plus le ratio massique est élevé, plus les pics de diffraction correspondant aux feuillets contenant du chitosan intercalé se décalent vers des angles de diffraction  $2\theta$  faibles. Ainsi, la distance basale des feuillets de MMT augmente avec la quantité de CS mise en jeu ( $d=17,00-19,00 \text{ \AA}$  pour  $w=0,125 \text{ g/g}$  et  $d=22,00-24,00 \text{ \AA}$  pour  $w=1 \text{ g/g}$ ), un constat déjà établi par Koutsopoulou *et al.* (2020), Silva *et al.* (2012) et Lertsutthiwong *et al.* (2012) pour des ratios massiques de  $0,5 : 1$  jusqu'à  $10 : 1$ , i.e  $w=0,5$  et  $w=10 \text{ g/g}$ . Les structures schématisées des hybrides sont présentées en Figure 3-6. Dans le cas du protocole rapide (F), l'intensité du pic correspondant aux feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) varie en inverse de l'intensité des pics du CS intercalé (Figure 3-5.a). Plus la quantité de CS apportée pour la préparation des hybrides augmente, plus les macromolécules s'intercalent entre les feuillets et participent à l'échange d'ions avec  $\text{Na}^+$ . Néanmoins, l'intercalation partielle liée au protocole (F) laisse les macromolécules flexibles, comme le démontre l'absence d'évolution des bandes spectrales de l'élongation C-H ( $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figures 3-5.c et 3-6.a). En protocole lent (S), le diffractogramme de CS/MMT (S)  $w=0,125$  (ud) présente un faible pic pour les feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ) qui est concordant avec la quantité de CS en défaut par rapport à la quantité de site d'échange de la MMT (70% de la CEC de la MMT) (Figure 3-5.b). La très faible teneur en CS libre lors des mesures en eau ultra-pure ( $\text{COD}=0,039 \text{ mg-C/L}$ ) confirme que les chaînes s'intercalent intégralement (Figure 3-5.h). L'absence de pic de diffraction correspondant à des feuillets sodiques indique que lorsque la CEC de la MMT est dépassée ( $w=0,5$  et  $w=1 \text{ g/g}$ ), l'échange d'ions est total et tous les sites chargés négativement de la montmorillonite sont saturés par le chitosan (Figure 3-5.b et d). L'intercalation complète des

macromolécules entre les feuillets diminue la flexibilité des chaînes de CS ce qui justifie des bandes spectrales mieux résolues entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3-5.d). Pour le ratio massique le plus élevé ( $w=1 \text{ g/g}$ ), la distance basale de presque 30,00 Å suggère une structure très désorganisée avec d'importants espacements des feuillets. En effet, Koutsopoulou *et al.* (2020) et Silva *et al.* (2012) ont déjà observé que plus le ratio polymère/argile est important (ratios 1 :1 à 10 :1 pour des hybrides chitosan/montmorillonite et chitosan/bentonite), plus la structure des composites est désorganisée. Pour un ratio 1 : 1, la distance basale de l'hybride se situe entre 23,40-31,50 Å pour la MMT et 22,20-22,40 Å pour la bentonite, ce qui est concordant avec les résultats de ce manuscrit (Silva *et al.*, 2012).

Les isothermes de sorption en Figure 3-5.e et f permettent de constater que les performances des hybrides en fonction du ratio massique ne varient pas de la même manière suivant le protocole de préparation et la structure d'hybride associée. En effet, tous les hybrides préparés par le protocole (F) surpassent les capacités de sorption du chitosan seul, avec respectivement  $Q_{e \text{ max}}=260, 283$  et  $301 \text{ mg-MO/g-CS}$  à  $C_e=19 \text{ mg-MO/L}$  pour  $w=1, w=0,125$  et  $w=0,5 \text{ g/g}$ . Pour ce protocole, la structure de l'hybride atteint un optimum de réactivité pour un ratio massique spécifique, ici  $w=0,5 \text{ g/g}$ . Il est intéressant de noter que le COD du chitosan libre augmente avec le ratio massique (Figure 3-5.g), ce qui indique, puisque la concentration en chitosan est constante dans les jar-tests, que la fraction de chitosan liée à l'argile est donc quasiment constante pour tous les ratios.

Dans le cas du protocole lent (S), les capacités de sorption augmentent avec le ratio massique, une tendance également observée par Lertsutthiwong *et al.* (2012) dont les hybrides chitosan-montmorillonite sont préparés par un ajout lent de la solution de CS dans une suspension de MMT, puis lavés, séchés ( $70^\circ\text{C}$ ) et ajoutés sous forme solide dans des solutions de colorants. Pour le ratio le plus faible ( $w=0,125 \text{ g/g}$ ), la quantité de molécules de MO éliminée est deux fois plus basse ( $Q_{e \text{ max}}= 65 \text{ mg-MO/g-CS}$ ) que celle abattue par le chitosan seul ( $Q_{e \text{ max}}= 123 \text{ mg-MO/g-CS}$ ) tandis qu'elle est équivalente pour  $w=0,5 \text{ g/g}$  ( $Q_{e \text{ max}}= 110 \text{ mg-MO/g-CS}$ ) et deux fois supérieure pour  $w=1 \text{ g/g}$  ( $Q_{e \text{ max}}= 234 \text{ mg-MO/g-CS}$ ). Il peut être remarqué que CS/MMT (F)  $w=1$  (ud) et CS/MMT (S)  $w=1$  (ud) ont des capacités de sorption similaires alors que l'hybride issu du protocole (S) possède plus de chaînes entièrement intercalées, donc potentiellement moins accessibles par effet de gêne stérique, et moins de CS libre résiduel susceptible de participer à la sorption de MO (Figure 3-5.h). La structure presque exfoliée de l'hybride issu du protocole (S), et similaire à un pontage inter-particulaire, peut être à l'origine d'une meilleure accessibilité des fonctions amines pour CS/MMT (S)  $w=1$  (ud) que pour des ratios  $w=0,125$  et  $w=0,5$  (Figure 3-6.b).

Les chaînes de CS étant entièrement intercalées entre les feuillets d'argile pour le ratio massique  $w=0,125 \text{ g/g}$ , la faible réactivité de cet hybride est potentiellement liée à la difficulté pour les molécules de colorant de s'insérer dans les espaces interfoliaires pour interagir avec les fonctions amines, ainsi qu'à l'hypothèse que toutes les fonctions cationiques du CS interagissent déjà avec les sites d'échange de MMT, celui-ci étant introduit par défaut relativement à la CEC de la MMT.

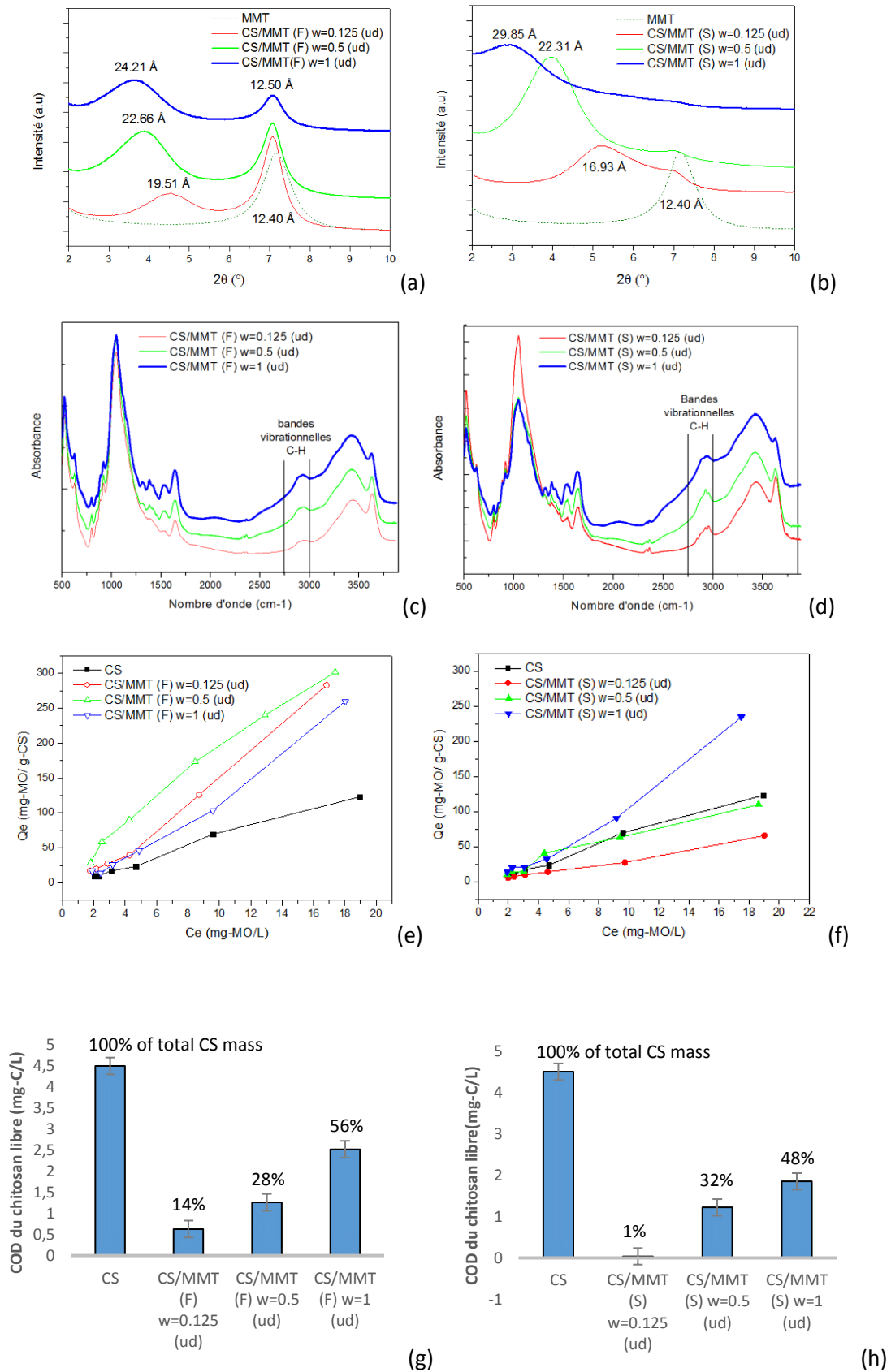


Figure 3-5. (a) et (b) Diffractogrammes, (c) et (d) spectres FTIR, (e) et (f) isothermes de sorption de MO, (g) et (h) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour les hybrides en fonction du protocole de préparation (F ou S) et du ratio massique ( $w=0,125$  ; 0,5 ou 1)

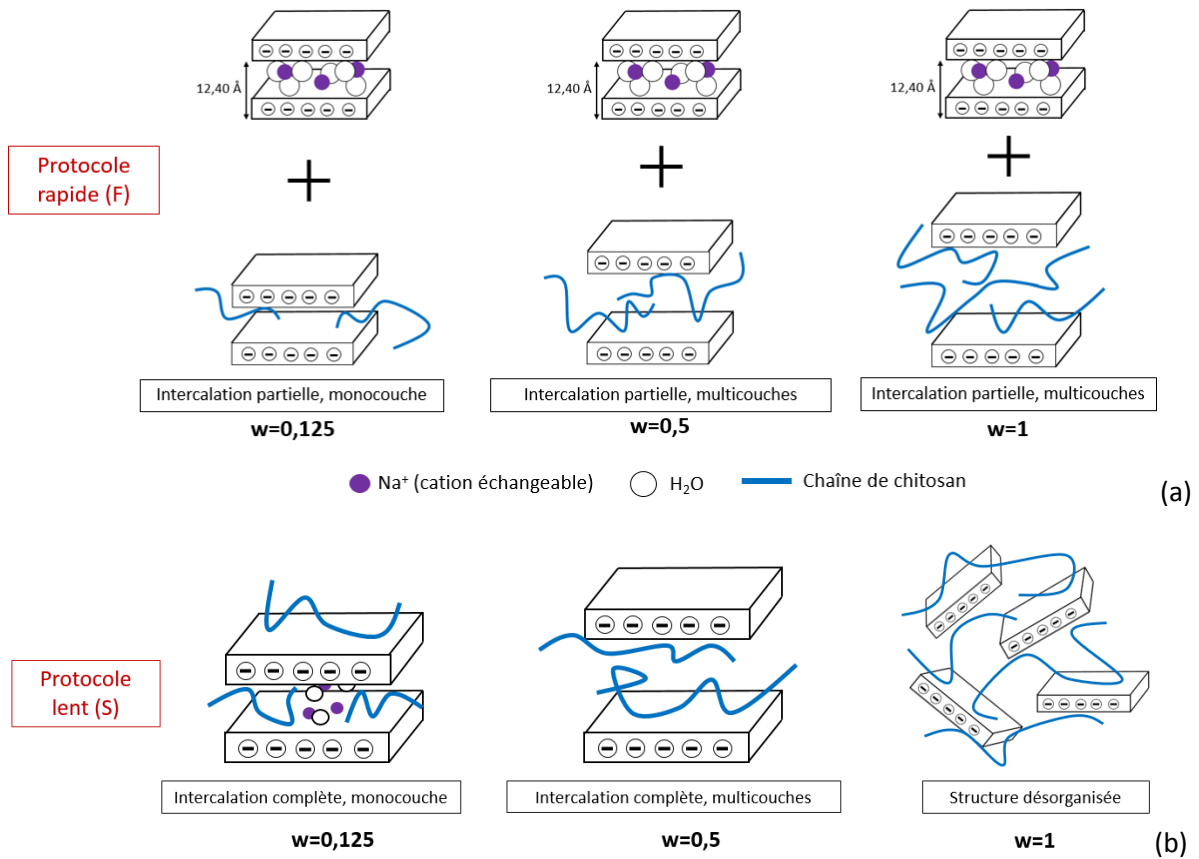


Figure 3-6. Structures schématiques et hypothétiques des hybrides selon le protocole de préparation (a : rapide, b : lent) et le ratio massique polymère/argile

Ainsi, l'étude de l'influence du ratio massique met en évidence le rôle prépondérant de la méthode d'ajout des composés sur la structure et la réactivité des hybrides. Il est constaté que plus le ratio polymère/argile augmente, plus l'échange d'ions avec Na<sup>+</sup> et l'épaisseur des espaces interfoliaires contenant du chitosan intercalé augmentent. Dans le cas du protocole lent (S) et du ratio le plus élevé (w=1), les feuillets d'argile ont des espaces basaux de grande dimension ce qui rend la structure de l'hybride plus réactive grâce à une meilleure accessibilité des fonctions cationiques du polymère pour le colorant MO. En revanche, il existe un ratio optimal (w=0,5) lorsque l'hybride est préparé en protocole rapide (F).

Par conséquent, et en accord avec les observations précédentes sur l'influence du protocole de préparation, l'ensemble des travaux menés dans la suite de ce manuscrit s'est focalisé sur des hybrides préparés par une méthode d'ajout rapide (F) des composés avec un ratio massique polymère/argile w=0,5.

L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres		Structure	Réactivité	Influence
<b>Ratio massique en protocole rapide (F)</b>	w=0,125 à w=1	Echange d'ions Na <sup>+</sup> / CS et intercalation de CS ↑ avec w. Chaînes mobiles.	Supérieure au CS seul. Optimale au ratio w=0,5 Q <sub>e max</sub> = 301 mg-MO/g-CS 14-56% CS libre	<b>Majeure</b>
<b>Ratio massique en protocole lent (S)</b>	w=0,125	Intercalation complète des chaînes → perte de mobilité Pas de CS libre	Inférieure au CS seul 1-32% CS libre	
	w=0,5	Intercalation complète des chaînes en multicouches → perte de mobilité		
	w=1	Exfoliation des feuillets	Bonnes performances Q <sub>e max</sub> = 234 mg-MO/g-CS 48% CS libre	

### I.3. Influence de paramètres physico-chimiques sur la stabilité des hybrides et la minimisation du relargage du chitosan dans le milieu

La présence de chitosan libre dans les eaux traitées, quelles que soient les conditions de préparation des hybrides, amène de potentiels risques pour les étapes ultérieures de la filière de traitement d'eau potable (colmatage, sous-produits de désinfection) (Capelete *et al*, 2013 ; Rizzo *et al*, 2008). Deux paramètres physico-chimiques ont donc été étudiés dans l'objectif de minimiser la concentration en chitosan libre dans le milieu tout en maintenant la réactivité des hybrides : la nature du cation interfoliaire et le procédé de séchage.

#### I.3.a) Nature du cation interfoliaire

Il a été présenté en Partie 1.II.2.a que la nature du cation interfoliaire joue sur la distance basale des feuillets, les propriétés d'hydratation et la force de l'interaction électrostatique entre le cation et les sites chargés négativement de la montmorillonite (MMT) (Tetsuka *et al*, 2018 ; Wu *et al*, 2015 ; Ferrage *et al*, 2005). Le diffractogramme de la Figure 3-7 met en évidence l'influence de la substitution des ions Na<sup>+</sup> par les ions K<sup>+</sup> lors de la mise en contact de MMT, initialement saturée en sodium, avec des solutions de chlorure de potassium, de telle sorte que la quantité de K<sup>+</sup> introduite corresponde à 25% ou 75% de la Capacité d'Échange Cationique (CEC) du matériau argileux. Le déplacement des pics de diffraction à de plus grands angles démontre que la présence de K<sup>+</sup> favorise le resserrage des feuillets de MMT (d=12,23 Å pour KCl25 et d=11,51 Å pour KCl75). Cette observation est en accord avec les travaux de Ferrage *et al*. (2005) qui ont démontré que la montmorillonite saturée au potassium présente des distances basales entre 10,00 Å et 12,50 Å lorsque la MMT se présente sous un état anhydre à monohydraté pour une humidité relative ambiante (≈35%).

Ainsi, pour minimiser le relargage du chitosan libre observé précédemment, des hybrides ont été préparés selon le protocole rapide (F) à un ratio massique  $w=0,5$  g/g sans étape de séchage (ud) (CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud)), à partir de la MMT initialement saturée au sodium. Il a été démontré dans les paragraphes précédents (Partie 2.1.2.a, b et c) que dans de telles conditions les hybrides ont une structure composée de feuillets contenant du CS intercalé et des ions compensateurs  $\text{Na}^+$ . En mettant ces hybrides en contact avec des solutions de KCl de concentration croissante, l'objectif est de favoriser l'échanges d'ions entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  afin de resserrer les feuillets de MMT et augmenter la force des interactions électrostatiques entre les chaînes de CS et les sites chargés du matériau pour stabiliser davantage la structure.

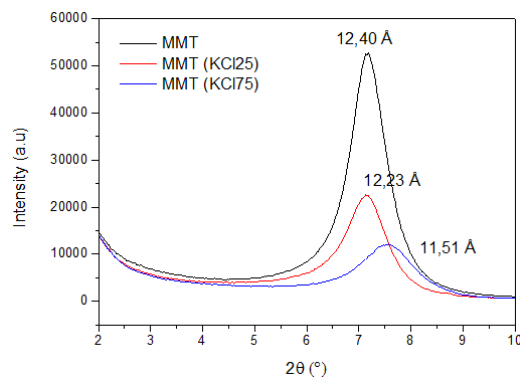


Figure 3-7. Diffractogrammes de la montmorillonite saturée au sodium (MMT) et de la montmorillonite après échange d'ions par ajout d'une solution de KCl correspondant à 25% (MMT KCl25) ou 75% (MMT KCl75) de la CEC

La Figure 3-8.a présente les diffractogrammes de l'hybride de référence CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et des hybrides mis en contact avec des solutions de KCl. Ces diffractogrammes permettent d'observer que plus la concentration de potassium augmente dans la préparation des hybrides, plus la distance basale des feuillets est décroissante. Ainsi, lors d'un ajout d'une quantité de KCl correspondant à 1000% de la CEC de MMT, l'épaisseur de l'espace interfoliaire des feuillets contenant du CS intercalé est de 22,94 Å contre 24,19 Å initialement tandis que celle des feuillets potassiques est de 11,78 Å contre 12,40 Å pour des feuillets sodiques. Il y a donc bien un échange d'ions lors de l'ajout de solutions de KCl dans les suspensions d'hybrides et cette substitution favorise le resserrage des feuillets. Pourtant, il est constaté que la concentration en COD du CS résiduel est supérieure pour la préparation de ces hybrides comparativement à l'hybride de référence CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud), qui contient les feuillets sodiques (Figure 3-8.c). Une hypothèse proposée est que lors de l'ajout de KCl, l'échange d'ions ne s'opère pas uniquement avec  $\text{Na}^+$  mais également avec quelques chaînes de CS, favorisant ainsi un relargage du polymère dans le milieu. Ceci peut en partie justifier la baisse de réactivité observée en figure 3-8.b puisque le chitosan libre est moins réactif que le chitosan intercalé.

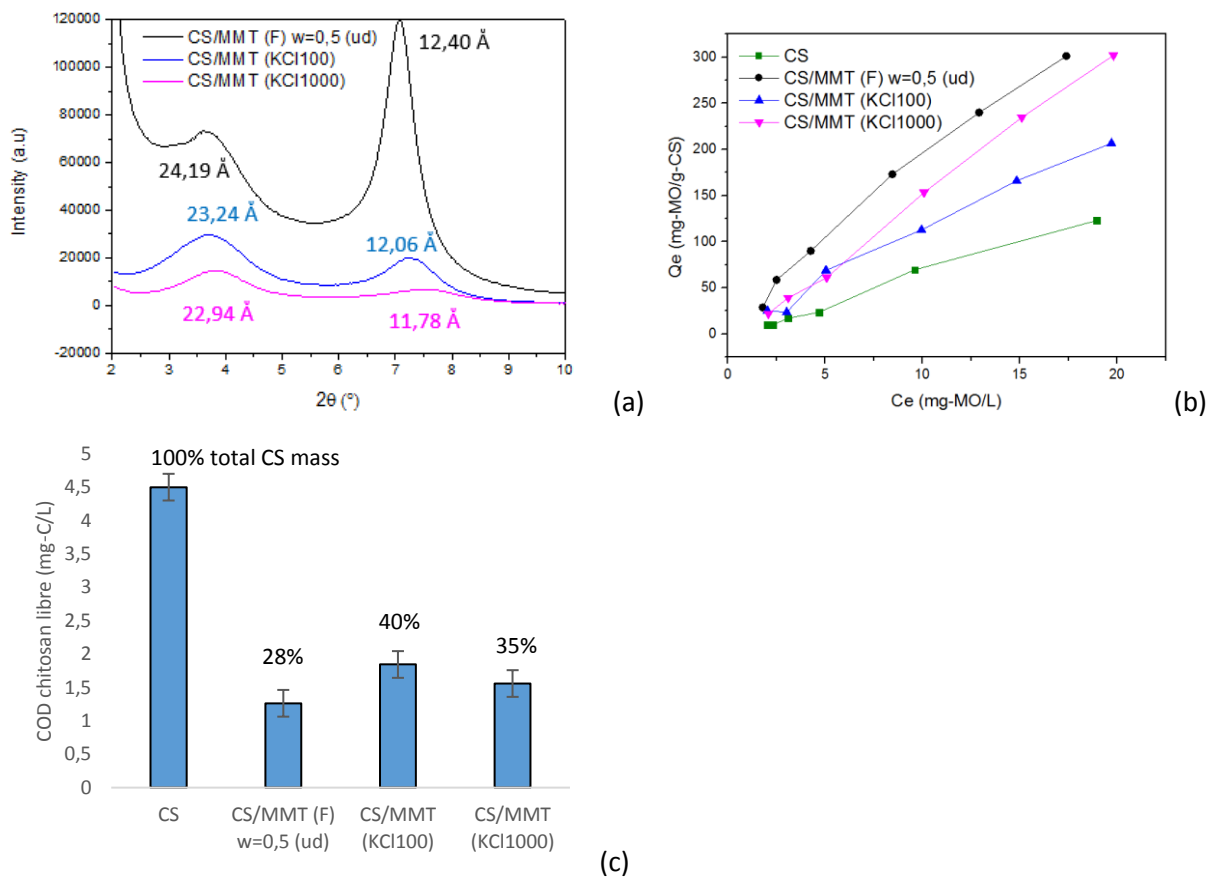


Figure 3-8. (a) Diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO et (c) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) des hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) sans ou avec ajout d'une solution de KCl correspondant à 100 ou 1000% de la CEC de MMT

Par la suite, une autre méthode a été envisagée. La MMT initialement saturée au sodium est traitée pour obtenir une MMT homoionique potassique, MMT(K) (Partie 2.1.2.c du Matériels et Méthodes). Les hybrides sont ensuite préparés par un protocole rapide (F) à un ratio massique  $w=0,5$  g/g sans étape de séchage (ud) à partir de MMT(K).

La Figure 3-9.a montre qu'une MMT homoionique et saturée au potassium possède une distance interfoliaire de  $d=11,66$  Å (Température ambiante,  $RH\approx 35\%$ ) en accord avec les travaux de Ferrage *et al.* (2007) ( $d=11,36$  Å pour les mêmes conditions). Il est constaté que pour un hybride préparé avec de la montmorillonite saturée au potassium le diffractogramme se présente sous la forme de pics larges et peu intenses dont les distances interfoliaires sont étalées entre  $d=12,01$  Å et  $d=25,0$  Å contrairement à l'hybride de référence, préparé avec de la MMT sodique, qui présente une distance interfoliaire de  $d=24,19$  Å pour les feuillets contenant du chitosan intercalé et à  $d=12,40$  Å pour les feuillets sodiques. Ce profil particulier est lié à une succession de pics de diffraction indiquant que le matériau a une structure plus interstratifiée que l'hybride de référence. Ainsi, ce nouvel hybride est composé de feuillets potassiques et de feuillets contenant du chitosan intercalé qui sont superposés de manière aléatoire et désorganisée. Il est à noter que les pics de diffraction de l'hybride préparé avec MMT(K) sont beaucoup moins intenses et visibles qu'avec la MMT sodique puisque l'absorption du faisceau d'électrons par la matière augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré.



La Figure 3-9.b permet d'effectuer un comparatif sur les concentrations en COD du chitosan libre avant et après préparation des hybrides, pour une dose de traitement en réactif de 10 mg-CS/L en eau ultra-pure. Il est constaté que l'hybride préparé avec MMT(K) conduit à une plus grande quantité de CS sorbé puisque la proportion de CS résiduel correspond à 18% de la quantité totale de CS utilisé contre 28% lors de l'utilisation de MMT sodique. Il peut être envisagé que le relargage des macromolécules est ainsi minimisé par une distance interfoliaire plus restreinte pour une MMT potassique qu'une MMT sodique et qui « bloque » les chaînes de polymère entre les feuillets. Cependant, la réactivité est impactée par ce changement de structure comme l'indique la Figure 3.9.c. En effet, CS/MMT(K) (F w=0,5 (ud) conduit à un abattement plus faible ( $Q_{e\ max}= 285\ \text{mg-MO/g-CS}$  à  $C_e \approx 20\ \text{mg-MO/L}$ ) que l'hybride de référence préparé avec MMT ( $Q_{e\ max}= 301\ \text{mg-MO/g-CS}$  à  $C_e \approx 19\ \text{mg-MO/L}$ ). Les plus faibles distances basales rendent plus difficile l'accès aux fonctions amines des macromolécules intercalées au sein des feuillets potassiques pour les molécules de Methyl Orange, ce qui rend cet hybride moins performant que l'hybride préparé avec la MMT sodique.

A ce jour, l'influence de la nature du cation interfoliaire sur la structure de tels hybrides n'a pas été démontrée dans la littérature. Dans cette étude, il a été observé que la nature du cation interfoliaire a un impact sur la structure des hybrides à travers le resserrage des feuillets. En fonction de la méthode d'échange d'ions entre  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , soit avant la formulation des hybrides soit après, l'hybride présente des structures différentes. L'utilisation d'une montmorillonite saturée au potassium lors de la préparation des hybrides permet de légèrement diminuer la concentration en chitosan libre dans le milieu et ainsi réduire de potentiels désagréments dans les étapes de traitement ultérieurs (sous-produits de désinfection, colmatage). Cependant, quel que soit le protocole envisagé, le changement de structure diminue la réactivité des hybrides.

En conséquence, les travaux menés par la suite se sont uniquement concentrés sur des préparations d'hybrides à partir de la MMT sodique.

L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le Tableau 3-5.

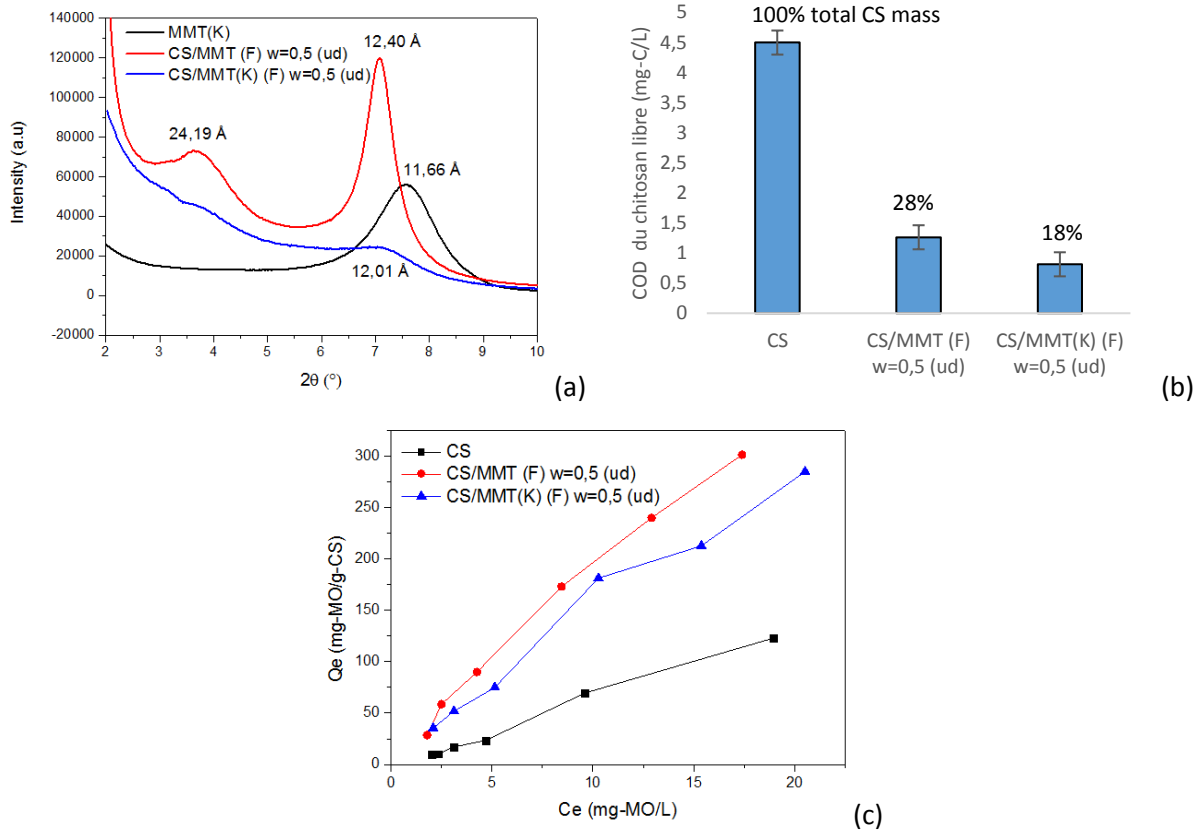


Figure 3-9. (a) diffractogrammes, (b) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) et (c) isothermes de sorption pour le chitosan et les hybrides préparés à partir de la MMT sodique (CS/MMT (F) w=0,5 (ud)) ou potassique (CS/MMT(K) (F) w=0,5 (ud)).

Tableau 3-5. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres	Structure	Réactivité	Influence
Hybrides CS/MMT avec ajout d'une solution de KCl	Echange d'ions $\text{Na}^+/\text{K}^+$ → resserrage des feuillets Possible échange $\text{CS}/\text{K}^+$ → relargage CS libre	Inférieure à l'hybride de référence avec MMT sodique → diminution de l'accessibilité aux fonctions amines 35-40% CS libre	<b>Mineure</b>
Hybrides CS/MMT(K)	Echange d'ions $\text{Na}^+/\text{K}^+$ → resserrage des feuillets qui minimise le relargage de CS	Inférieure à l'hybride de référence avec MMT sodique → diminution de l'accessibilité aux fonctions amines 18% CS libre	

### 1.3.b) Séchage

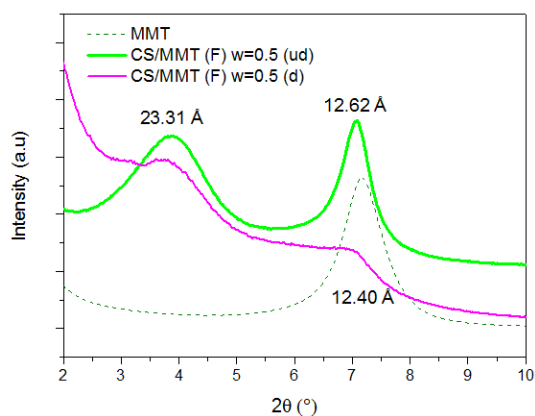
Pour stabiliser la structure des hybrides et minimiser la concentration en chitosan libre, le procédé de séchage a été envisagé. Lors des essais, deux types de support de séchage (creusets en Téflon ou porcelaine) et deux conditions de séchage (étuve 60°C ou air libre) ont été étudiés et sont présentés en Annexe 3-4. Les résultats obtenus ont permis d'opter pour un séchage de 24h à 60°C dans des creusets en porcelaine sans que cela ne dégrade le polymère, ce qui est analogue aux protocoles de préparation d'hybride CS/MMT de la littérature où les temps de séchage se situent entre 12h et 48h à 40-60°C (Jimtaisong *et al*, 2019 ; Li *et al*, 2019 ; Umpuch *et al*, 2013 ; Darder *et al*, 2003).

Les pics de diffraction du diffractogramme de l'hybride séché en Figure 3-10.a, situés à  $2\theta = 4,0^\circ$  et  $2\theta = 7,1^\circ$ , sont moins intenses, plus larges et présentent une asymétrie par rapport à ceux de l'hybride de référence CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud). En effet, les traitements apportés à l'hybride (séchage, réhydratation puis séchage à l'air libre pour la préparation de la lame) vont apporter des défauts d'empilement des feuillets. De par la présence de macromolécules de chitosan à la surface des feuillets ou intercalées sur les bords, lors des différents séchages les agglomérats de montmorillonite s'associent mal entre eux et créent ainsi des défauts. Par conséquent, l'étape de séchage donne une structure plus désorganisée de l'hybride. En revanche, ce changement de structure n'impacte pas les performances de l'hybride comme le démontrent les isothermes de sorption de la Figure 3-10.b, à l'exception du point situé à la concentration en MO la plus élevée ( $Q_{e\ max}=381$  mg-MO/L). De plus, les Figures 3-10.c et 3-10.d mettent en évidence l'influence positive du séchage sur la quantité de chitosan libre. En effet, après préparation des hybrides et lors d'un essai en eau osmosée pour une dose de 10 mg-CS/L de réactif, seulement 14% de la quantité totale de CS est sous forme libre dans le milieu lorsque l'hybride a été préalablement séché puis remis en suspension contre 28% pour un hybride sans étape de séchage (Figure 3-10.c).

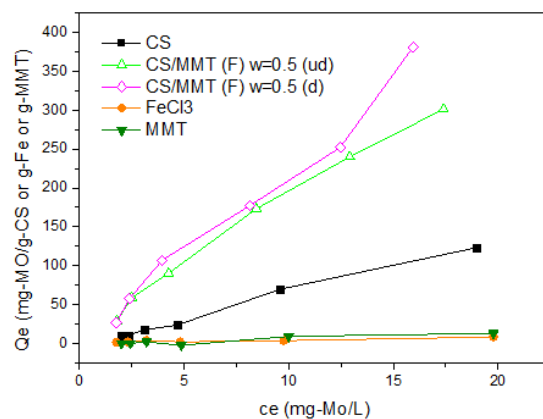
Les spectres infra-rouge de la Figure 3-10.d permettent de comparer les bandes vibrationnelles des liaisons C-H de l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud), qui a été séché à l'air libre (25°C) avant d'être ajouté à la préparation de la pastille KBr, et de l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d), qui a été séché à l'étuve (60°C, 24h) avant la préparation de la pastille. Pour les deux hybrides, les analyses FTIR ont été effectuées directement après la préparation des pastilles (Tambiant et RH ambiant). Il est observé une meilleure résolution des pics caractéristiques des liaisons C-H du chitosan entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  lorsque l'hybride est séché à l'étuve. L'augmentation de la température de séchage de 25°C à 60°C permet de chasser davantage de molécules d'eau, ainsi les feuillets de la MMT sont davantage resserrés pour un hybride séché à l'étuve plutôt qu'à l'air libre. Ce resserrement permet d'augmenter les forces d'interactions électrostatiques entre les sites chargés négativement de l'argile et les fonctions amines du polymère, rendant ainsi les chaînes de polymère moins mobiles et aboutissant à des bandes de vibration avec une meilleure résolution. Par ailleurs, l'augmentation des forces d'interaction entre le polymère et l'argile permet d'augmenter la quantité de CS adsorbé à la surface des particules (Figure 3-10.f). Après remise en suspension dans l'eau ultra-pure, le matériau se réhydrate et les distances basales redeviennent similaires à celles de l'hybride non séché, ce qui explique que lors d'une analyse DRX d'un dépôt sur lame, il n'y a pas de déplacement de pics visibles entre un hybride non séché et séché (Figure 3-10.a). Cependant, les interactions polymère-argile restent plus fortes avec l'hybride séché (60°C) que non séché, ce qui explique la diminution de la concentration en CS libre observée en Figure 3-10.c pour l'hybride séché à l'étuve.

Après traitement d'une solution de MO par cette même dose de réactif (10 mg-CS/L), la quantité de chitosan libre, dite « résiduelle », n'est plus que 9% pour l'hybride non séché et quasiment nulle pour l'hybride séché. En effet, la comparaison entre les Figures 3-10.c et 3-10.e montre que lors de l'étape de coagulation-floculation en jar-tests, environ 18% du chitosan libre réagit avec le MO pour tous les réactifs (CS, l'hybride non séché et l'hybride séché). Ainsi, la totalité du chitosan libre apporté par la dose de traitement d'hybride séché (14%) forme des floccs avec le MO et ce traitement n'engendre pas de chitosan résiduel (<1%). En revanche, avec l'hybride non séché, 9% du CS total de la dose est toujours présent dans la solution traitée et est susceptible de former des sous-produits toxiques lors de la désinfection au chlore. L'étape de séchage est donc une étape-clé dans l'élaboration des composites organo-argileux et la minimisation de chitosan libre résiduel. La faible quantité de CS résiduel permet d'envisager d'augmenter les doses de traitement pour améliorer l'abattement du contaminant lors de la coagulation-floculation.

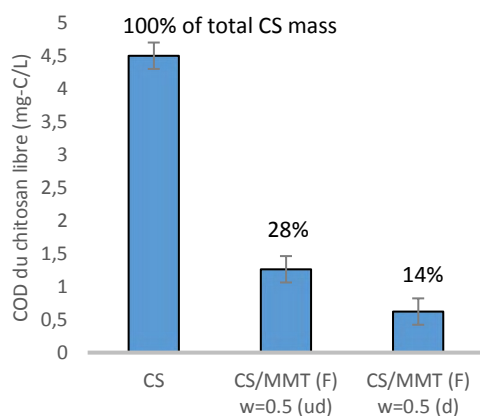
L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le Tableau 3-6. En annexe 3-5, plusieurs essais liés aux réactifs sous forme sèche ont été étudiés : la combinaison chitosan en poudre + montmorillonite en poudre, la combinaison CS en poudre + MMT en poudre avec une remise en suspension dans l'eau ultra-pure pendant une courte durée (1h) avant utilisation et l'utilisation de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (d) sous forme sèche en réactif. Ces trois configurations se sont avérées moins performantes que l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (d) remis en suspension en eau ultra-pure et qui a été conservé comme référence pour la suite de ce manuscrit.



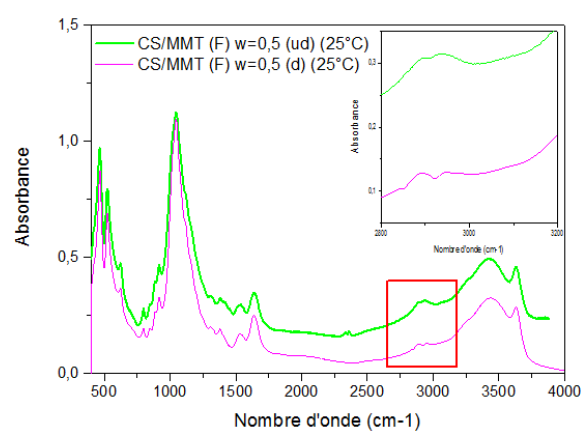
(a)



(b)



(c)



(d)

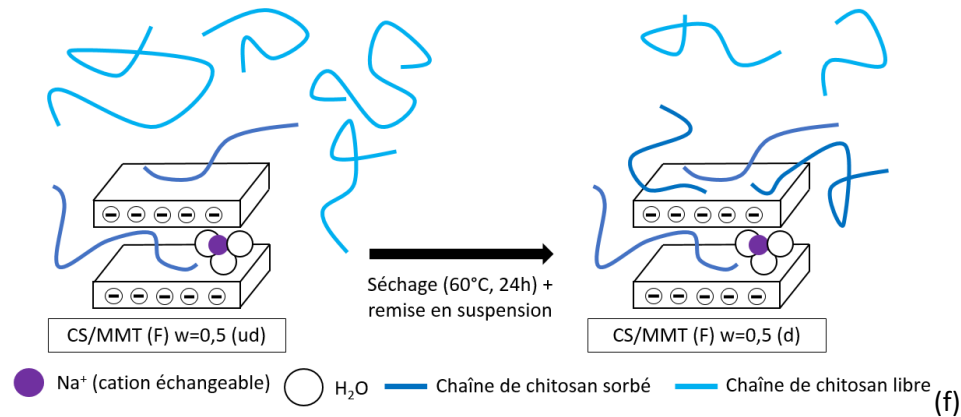
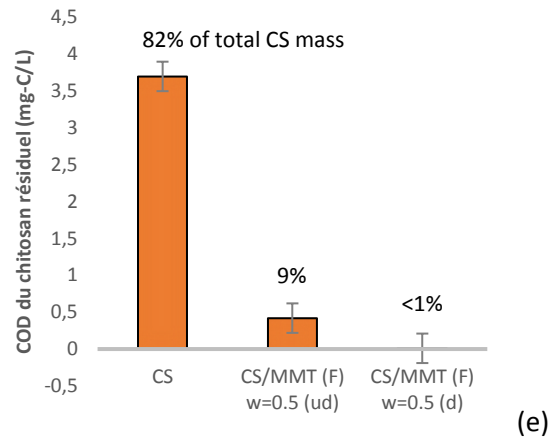


Figure 3-10. (a) Diffractogrammes, (b) isothermes de sorption de MO, (c) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose 10 mg-CS/L) pour la montmorillonite MMT, le chitosan et les hybrides non séchés (ud) et séchés (d) ; (d) spectres FTIR de l'hybride séché hydraté (RH ambient) et déshydraté (24h, 80°C); (e) concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-tests à 10 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) ; (f) structures schématiques de l'hybride non séché et séché

Tableau 3-6. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres	Structure	Réactivité	Influence
<b>Séchage (60°C, 24h)</b>	Renforcement des interactions polymère-argile → diminution du chitosan libre	Equivalente à l'hybride non séché Q <sub>e max</sub> = 381 mg-MO/g-CS 14% CS libre	<b>Majeure</b>

#### I.4. Procédé de filtration et taille des floccs

En filière de traitement d'eau potable, après le procédé de coagulation-floculation-décantation, une étape de filtration est mise en place afin de retenir les micro-floccs pour optimiser l'élimination de la turbidité et des matières organiques. Les filtrations les plus courantes sont sur lit de sable ou membranaires (Aliverti *et al*, 2011 ; Matilainen *et al*, 2010). Dans le cadre de cette étude, la filtration sur sable a été modélisée par la centrifugation pour éliminer les floccs de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  (Figure 3-11.a), dans l'hypothèse que les floccs sont de forme sphérique et que la masse volumique de la particule correspond à la masse volumique de la montmorillonite (Partie 2.II.2.d). La filtration membranaire, quant à elle, a été réalisée sur des membranes PVDF à seuil de coupure 0,45  $\mu\text{m}$  (Figure 3-11.a). Les résultats de la Figure 3-11 ne mettent en parallèle que les hybrides CS/MMT préparés en protocole rapide (F) pour un ratio massique  $w=0,5$  non séchés (ud) et séchés (d). L'influence d'autres paramètres de préparation sur la taille des hybrides et des floccs formés sont présentés en Annexe 3-6. Comme pour les isothermes présentées dans les figures précédentes, la quantité de MO éliminé à l'équilibre ( $Q_e$ ) est normalisée par rapport à la masse de chitosan introduit.

Les COD du chitosan libre après centrifugation ou filtration, pour une dose d'hybride de 10 mg-CS/L en eau ultra-pure, sont présentés en Figure 3-11.b. Il est constaté qu'il existe un écart de concentration du COD entre les mesures après centrifugation (bleu) et celles après filtration (vert), ce qui indique qu'une part non négligeable de chitosan est sorbé sur de très petites particules de MMT, que les chaînes du polymère ne parviennent pas à établir des ponts inter-particulaires et qu'elles forment des micro-floccs dont le diamètre est compris entre 0,45  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  (orange). Ainsi, lors d'analyses d'échantillons après centrifugation, ces micro-floccs sont assimilés à du chitosan libre car ils n'ont pas une masse volumique suffisamment élevée pour être éliminés lors de la décantation et de la centrifugation. Les concentrations en COD de ces micro-floccs sont déterminées par la différence des mesures de COD effectuées sur les filtrats (Figure 3-11.a).

Pour l'hybride non séché, il existe un écart de 26% de la quantité de CS libre entre les mesures effectuées après centrifugation et filtration membranaire, contre 8% pour l'hybride séché. Avant toute réaction en jar-test, les floccs préformés d'hybrides ont donc déjà une large distribution de taille. Les résultats de la Figure 3-11.a indiquent également que la taille des floccs des hybrides est dépendante de l'étape de séchage puisque la proportion de micro-floccs entre 0,45-10  $\mu\text{m}$  est trois fois moins importante pour l'hybride séché. Ceci permet de conforter les observations menées précédemment : en renforçant les interactions polymère-argile, le séchage conduit à des floccs préformés de taille plus importante décantant plus aisément et donc à une concentration en chitosan libre plus faible grâce à une meilleure sorption des macromolécules de chitosan sur les particules de MMT.

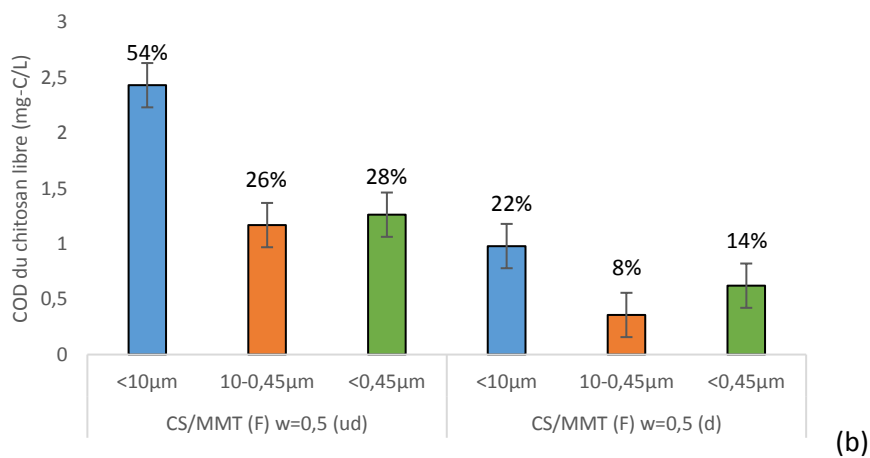
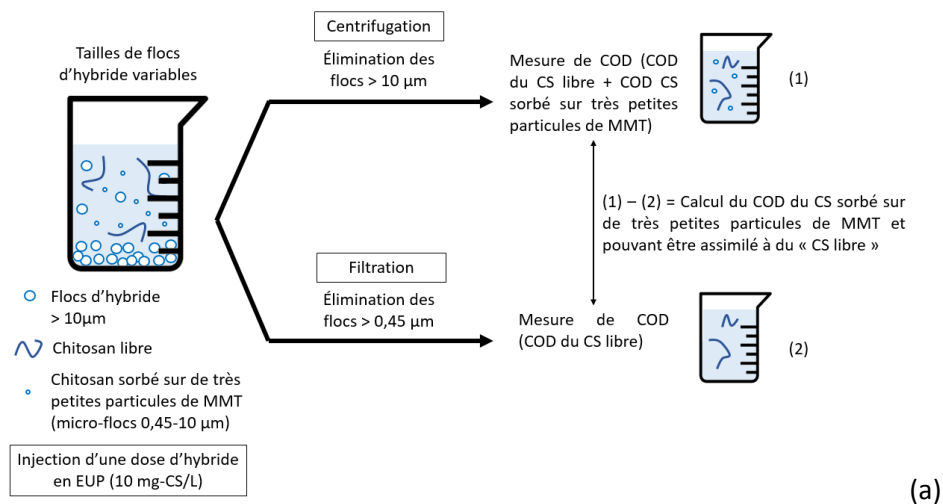
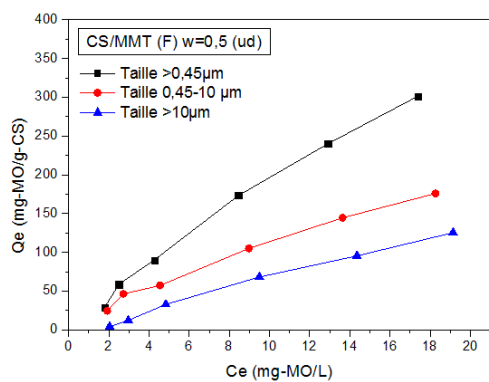
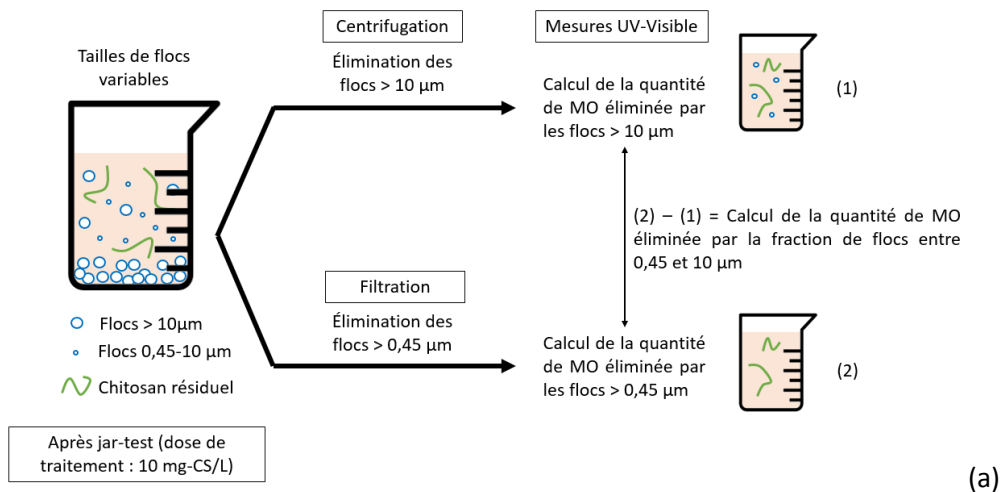
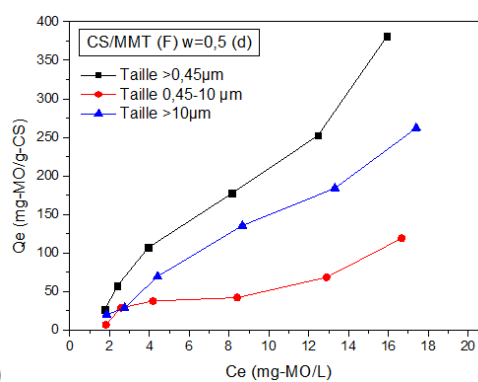


Figure 3-11. (a) Schéma de la méthode appliquée pour déterminer le COD du chitosan libre en fonction du procédé de filtration, (b) COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L)

Lors d'un jar-test, les hybrides forment avec les molécules de Methyl Orange des floccs de tailles variables (Figure 3-12.a). Les isothermes de sorption ont été déterminées à partir des mesures d'absorbance à 463 nm pour les filtrats obtenus après centrifugation (bleu) et après filtration (noir) (Figure 3-12.b et c). Ces courbes correspondent donc, respectivement, à la quantité de MO éliminée dans des floccs de diamètre supérieur à 10 µm (bleu) ou de diamètre supérieur à 0,45 µm (noir). L'ensemble des résultats de ce chapitre ayant été obtenus à partir des échantillons filtrés sur 0,45 µm, les isothermes noires sont celles ayant déjà été présentées des Figures 3-2 à 3-10. Les différences des isothermes obtenues après centrifugation et filtration permettent d'obtenir les isothermes de MO éliminé dans des floccs de diamètre compris entre 0,45 µm et 10 µm (rouge) (Figure 3-12).



(b)



(c)

Figure 3-12. (a) Schéma de la méthode appliquée pour déterminer la quantité de MO éliminée par taille de floccs, (b) et (c) isothermes de sorption de MO par de taille de floccs éliminés

Les isothermes de sorption des Figures 3-12.b et c montrent d'importants écarts de quantités de MO éliminées en fonction de la fraction de floccs considérée. Pour l'hybride non séché, la quantité de MO éliminée par des floccs de diamètre  $> 10 \mu\text{m}$  est globalement 2,5 fois inférieure à la quantité éliminée par la fraction de floccs  $> 0,45 \mu\text{m}$  ( $Q_{e \text{ max}}=125 \text{ mg-MO/g-CS}$  à  $C_e= 19 \text{ mg-MO/L}$  contre  $Q_{e \text{ max}} =301 \text{ mg-MO/g-CS}$  à  $C_e= 17 \text{ mg-MO/L}$ ) (Figure 3-12.b). Ainsi, l'hybride non séché forme majoritairement des floccs hybride-MO entre  $0,45-10 \mu\text{m}$  de diamètre (facteur 1,5 par rapport aux floccs  $> 10 \mu\text{m}$ ). A l'inverse, une majeure partie du colorant éliminé est présent dans des floccs de diamètre  $>10 \mu\text{m}$  lorsque le réactif utilisé est l'hybride séché (facteur 2-3 par rapport aux floccs de diamètre  $0,45-10 \mu\text{m}$ ) (Figure 3-7.c). Il est ainsi observé que la proportion de floccs formés de diamètre supérieur à  $10 \mu\text{m}$  double en moyenne lorsque l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  a été séché puis remis en suspension en eau ultra-pure. Or, il est constaté que les performances de l'hybride non séché et de l'hybride séché sont équivalentes lorsque  $Q_e$  est analysé uniquement par rapport à la fraction de floccs  $> 0,45 \mu\text{m}$  (Figure 3-10.b). Les performances de chaque hybride auraient alors une origine assez différente en termes de contribution de la taille des floccs.

Une ouverture intéressante à ces essais serait une étude approfondie sur la distribution de taille des hybrides formulés et de la réactivité associée au diamètre de ces floccs préformés. Dans l'état actuel de ces travaux, il est seulement constaté que les hybrides préparés sans séchage forment une fraction importante de composites entre  $0,45-10 \mu\text{m}$  de diamètre et dont la taille varie peu au cours du procédé de coagulation-floculation. Les auteurs de publication s'étant intéressés aux structures et aux



réactivités d'hybride chitosan-argile utilisent aussi bien la centrifugation (Pereira *et al*, 2017 ; Umpuch *et al*, 2013) que la filtration membranaire (Jimtaisong *et al*, 2019 ; Li *et al*, 2019) sans toujours être exhaustifs sur le matériel et les méthodes employés, ce qui limite les points de comparaison. Il n'existe pas, à ce jour, de recherches focalisées sur les tailles de floccs préformés lors de la préparation d'hybride, de leur sélectivité vis-à-vis de polluants organiques dissous, ni l'influence de facteurs de préparation ou du procédé de clarification sur le diamètre des floccs formés après coagulation-floculation.

Pour maintenir les points de comparaison entre l'hybride non séché et l'hybride séché, et s'affranchir de la distribution de taille des floccs formés après jar-tests, les résultats présentés pour l'ensemble de ce chapitre seront issus des analyses après filtration membranaire (< 0,45 µm).

En choisissant le seuil de coupure le plus bas, et au regard des fractions non négligeables de floccs entre 0,45 – 10 µm, ce choix permet de ne conserver que les composés dissous ou considérés comme « dissous » (< 0,45 µm) pour effectuer les analyses de COD et d'absorbance UV-Visible. L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le tableau 3-7.

*Tableau 3-7. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence*

Paramètres	Structure	Réactivité	Influence
Taille de floccs	Absence du procédé de séchage → part non négligeable (26%) de floccs préformés de diamètre 0,45-10 µm	Absence de séchage → environ 1,5 fois plus de floccs de diamètre 0,45-10 µm formés que floccs >10 µm	<b>Majeure (choix du procédé de filtration)</b>
	Procédé de séchage → floccs préformés majoritairement de diamètre >10 µm	Procédé de séchage → environ 2-3 fois plus de floccs de diamètre >10 µm formés que floccs 0,45-10 µm	

L'influence de différents paramètres liés à la préparation des hybrides CS-MMT sur leur structure et leur réactivité vis-à-vis d'un contaminant organique hydrophile a été étudiée au travers d'expérimentations menées dans des eaux synthétiques caractérisées par une matrice simple, composée uniquement d'eau ultra-pure et d'un colorant modèle (Methyl Orange). Cette étude a permis de montrer qu'il existe une très forte relation entre la structure de l'hybride et sa réactivité. Parmi tous les paramètres mis en jeu, la cinétique d'ajout des composés et l'introduction d'une étape de séchage dans la séquence de préparation des matériaux hybrides sont déterminants. Le premier paramètre influe sur l'insertion des macromolécules de chitosan entre les feuillets d'argile et leur arrangement spatial, jouant ainsi sur la flexibilité et la disponibilité des fonctions amines pour interagir avec le polluant. Le second permet le renforcement des interactions électrostatiques entre le chitosan et les feuillets de la montmorillonite afin d'assurer une meilleure sorption des chaînes de polymère en

surface des particules d'argile, une meilleure stabilité de l'hybride et une minimisation de la quantité de chitosan libre dans le milieu. L'ensemble des essais menés conduisent donc à la sélection de certains hybrides d'intérêt pour la suite de l'étude en eau synthétique et matrice complexe : l'ordre d'ajout choisi est CS/MMT (chitosan dans montmorillonite), le protocole d'ajout est rapide (F), le ratio massique est  $w=0,5$  g/g et les hybrides peuvent être non séchés (ud) ou séchés (d).

## II. Sorption du Methyl Orange en eau minéralisée

Pour se rapprocher des conditions réelles du traitement des eaux naturelles superficielles, la matrice d'eau synthétique a été complexifiée. Dans un premier temps, les essais ont été réalisés sur une eau minérale commerciale diluée (Evian) contenant divers minéraux (Tableau 2-5 de la Partie 2.II.1.d). La dilution de cette eau est justifiée par l'observation d'un phénomène de complexation-précipitation des molécules de colorants en présence de force ionique lors d'un mélange sans dilution préalable et pour se rapprocher de la minéralisation de l'eau de la Vienne, eau de rivière utilisée pour les essais sur des eaux naturelles de surface (Partie 4). Il a été constaté que le cation majoritairement présent dans l'eau d'Evian et dans la Vienne est le calcium, c'est pourquoi les essais en II.2 de ce chapitre se sont focalisés sur des eaux modèles plus simples contenant  $Ca^{2+}$  uniquement. Dans les deux cas, le pH du milieu a été ajusté pour être à 5,5 comme pour l'ensemble des essais de la Partie 3.

### II.1. Etude de la structure et de la réactivité des hybrides dans une eau minérale (Evian)

Les coagulants-floculants de références ( $FeCl_3$ , CS) et l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) ont été utilisés dans des jar-tests contenant un mélange de Methyl Orange et d'eau minérale commerciale d'Evian diluée par 4 (Tableau 2-5 de la Partie 2.II.1.d). Le chlorure ferrique n'étant déjà que très peu réactif lors d'essais en eau ultra-pure (EUP), sa réactivité est nulle en présence de force ionique (Figure 3-13.a). De même, les performances du CS et de l'hybride sélectionné chutent drastiquement et atteignent des valeurs similaires ( $Q_{e\ max}\approx 40$  mg-MO/L à  $C_e\approx 20$  mg-MO/L). Il est observé, en Figure 3-13.b, une augmentation du COD du CS libre en présence de force ionique (2,48 mg-C/L contre 1,26 mg-C/L en EUP), ce qui est caractéristique d'une déstabilisation de l'hybride et d'un phénomène de relargage du chitosan intercalé. Ainsi, 27% du CS originellement sorbé sur les particules de MMT est relargué dans le milieu. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour justifier les résultats observés. Dans un premier temps, la perte de réactivité de l'hybride et le relargage de chitosan sous forme libre dissoute peuvent s'expliquer par une déstabilisation de la structure de l'hybride : par le même type de mécanisme d'échange d'ions s'établissant entre  $Na^+$  et les macromolécules de CS lors de la préparation des hybrides, un échange d'ions entre les espèces minérales cationiques et les chaînes sorbées peut s'établir dans les espaces interfoliaires et en surface des feuillettes, favorisant ainsi le relargage du chitosan dans la matrice. Par ailleurs, la perte de réactivité de  $FeCl_3$ , CS et l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) dans l'eau d'Evian diluée peut être liée à un phénomène de compétition entre ces réactifs et les espèces minérales contenues dans l'eau vis-à-vis du polluant à éliminer. Enfin, l'ajout de force ionique diminue les répulsions électrostatiques entre les chaînes de chitosan et favorise donc les interactions polymère-polymère au profit des interactions polymère-solvant, pouvant ainsi conduire à une forte

baisse de la réactivité des composés à base de chitosan, jusqu'à le faire précipiter (Jonassen *et al*, 2012 ; Cho *et al*, 2006). En particulier, les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ont un impact non négligeable sur la réactivité et la solubilité du chitosan (Szygula *et al*, 2008) et peuvent participer à la déstabilisation de complexes en cassant les interactions chitosan-composé comme les complexes chitosan-caséine (Ding *et al*, 2019). Pour des hybrides de type chitosan-argile, les cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) sont à l'origine d'interférences entre les fonctions amines et les sites actifs de l'argile qui inhibent la réactivité du composite (Kausar *et al*, 2019). Il peut être mis en hypothèse que les cations de l'eau minérale perturbent la structure et la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite par des mécanismes similaires.

Les résultats de ce manuscrit élargissent ainsi les observations précédemment menées dans la littérature et confirment la présence d'effets négatifs apportés par la présence de force ionique (Tableau 3-8). Le calcium étant le cation majoritairement présent dans l'eau d'Evian et les eaux naturelles, il a été suspecté d'être le principal perturbateur de la structure et de la réactivité des hybrides pour la partie suivante.

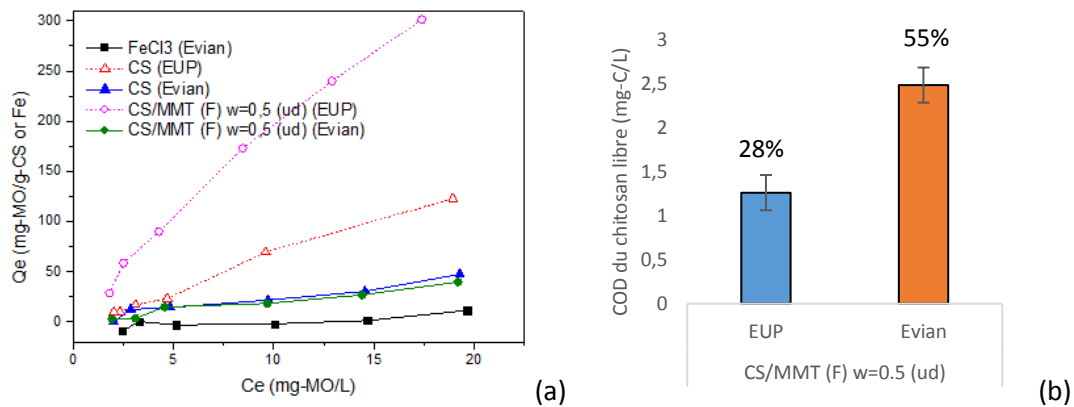


Figure 3-13. (a) isothermes de sorption de MO en eau ultra-pure ou en eau d'Evian diluée par FeCl3, CS et l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (ud), (b) concentration en COD du chitosan libre (dose 10 mg-CS/L) de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (ud) en eau ultra-pure ou en Evian diluée

Tableau 3-8. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres	Structure	Réactivité	Influence
<b>Force ionique (eau minérale Evian)</b>	Déstabilisation → relargage du chitosan	Forte baisse $Q_{e \max} < 40$ mg-MO/g-CS 55% CS libre	<b>Majeure et défavorable</b>

## II.2. Effet des ions majoritaires sur la structure des hybrides et impact sur leur réactivité

Pour identifier davantage l'impact des ions majoritairement présents dans l'eau commerciale d'Evian et l'eau naturelle de la Vienne sur la structure des hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) ceux-ci ont été mis en contact avec des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (introduits sous forme de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) selon un ratio molaire  $n(\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-})/n(\text{MMT})$  reflétant la force ionique de l'eau considérée lors de l'ajout d'une dose d'hybride dans un jar-test. Les analyses ont été effectuées 24h après la mise en contact.

Les diffractogrammes de la Figure 3-14.a appartiennent aux deux hybrides les plus performants de l'étude en Partie 3.I lors de leur préparation initiale en eau ultra-pure ou après mise en contact avec  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ . En présence d'ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , la structure de l'hybride non séché n'est pas impactée, les interactions électrostatiques chitosan-montmorillonite restant prioritaires sur les interactions chitosan-ions sulfates. En revanche, en présence de  $\text{Ca}^{2+}$ , les diffractogrammes ne présentent plus deux pics de diffractions correspondant aux feuillets contenant du CS intercalé ( $d=23,31 \text{ \AA}$ ) et des feuillets sodiques ( $d=12,40 \text{ \AA}$ ), mais un unique pic de diffraction pour l'hybride non séché correspondant à une distance interfoliaire  $d=15,63 \text{ \AA}$ , et une absence de pics de diffraction pour l'hybride séché. Dans la littérature, une MMT saturée en calcium et hydratée par deux couches d'eau autour du cation a une distance interfoliaire entre  $14,95\text{-}15,10 \text{ \AA}$  (Wu *et al*, 2015 ; Ferrage *et al*, 2005). Ainsi, la présence de calcium impacte fortement la structure des deux hybrides de référence. Il se produit un échange d'ions entre les chaînes de polymère et le calcium qui favorise le relargage du chitosan dans le milieu aqueux, ainsi qu'entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  puisque les deux pics de diffraction correspondant à des feuillets saturés de CS et  $\text{Na}^+$  ne sont plus visibles au profit du pic de diffraction de feuillets calciques.

Ce changement de structure des hybrides a un impact visible sur les isothermes de sorption de la Figure 3-14.b. L'hybride non séché a une réactivité proche du CS seul en solution ( $Q_{e \text{ max}} \approx 190 \text{ mg-MO/g-CS}$ ) et cela est en accord avec les observations de son diffractogramme puisqu'au contact de  $\text{Ca}^{2+}$ , l'hybride n'a plus de chaînes de polymère intercalées entre les feuillets de MMT mais qu'elles sont soit sorbées en surface de l'argile, soit libres dans le milieu (Figure 3-14.b et e). Ce changement de structure est appuyé par la forte augmentation du chitosan libre (26%) et du chitosan résiduel dans le milieu (38%) (Figures 3-14.c et d). Ceci conforte l'hypothèse que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  participent à un phénomène d'échange d'ions avec CS et se substituent aux chaînes de polymère dans les espaces interfoliaires. La comparaison de la quantité de CS libre lors des essais en EUP avant coagulation-floculation (28%) et après (9%) permet d'établir que 19% de ce CS libre (contenu dans une dose de  $10 \text{ mg-CS/L}$ ) participe à l'élimination de MO. En revanche, en présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ , cette quantité n'est que de 7%. La nature des ions a donc un effet inhibiteur sur la réactivité du chitosan vis-à-vis des molécules de colorant. Les ions chlorure peuvent neutraliser les fonctions amines du CS et réduire les interactions répulsives polymère-polymère jusqu'à le faire précipiter (Tanaka *et al*, 2014). Enfin, le Methyl Orange, généralement utilisé comme un indicateur coloré, peut former avec  $\text{Ca}^{2+}$  des complexes stables qui inhibent les performances coagulantes du CS.

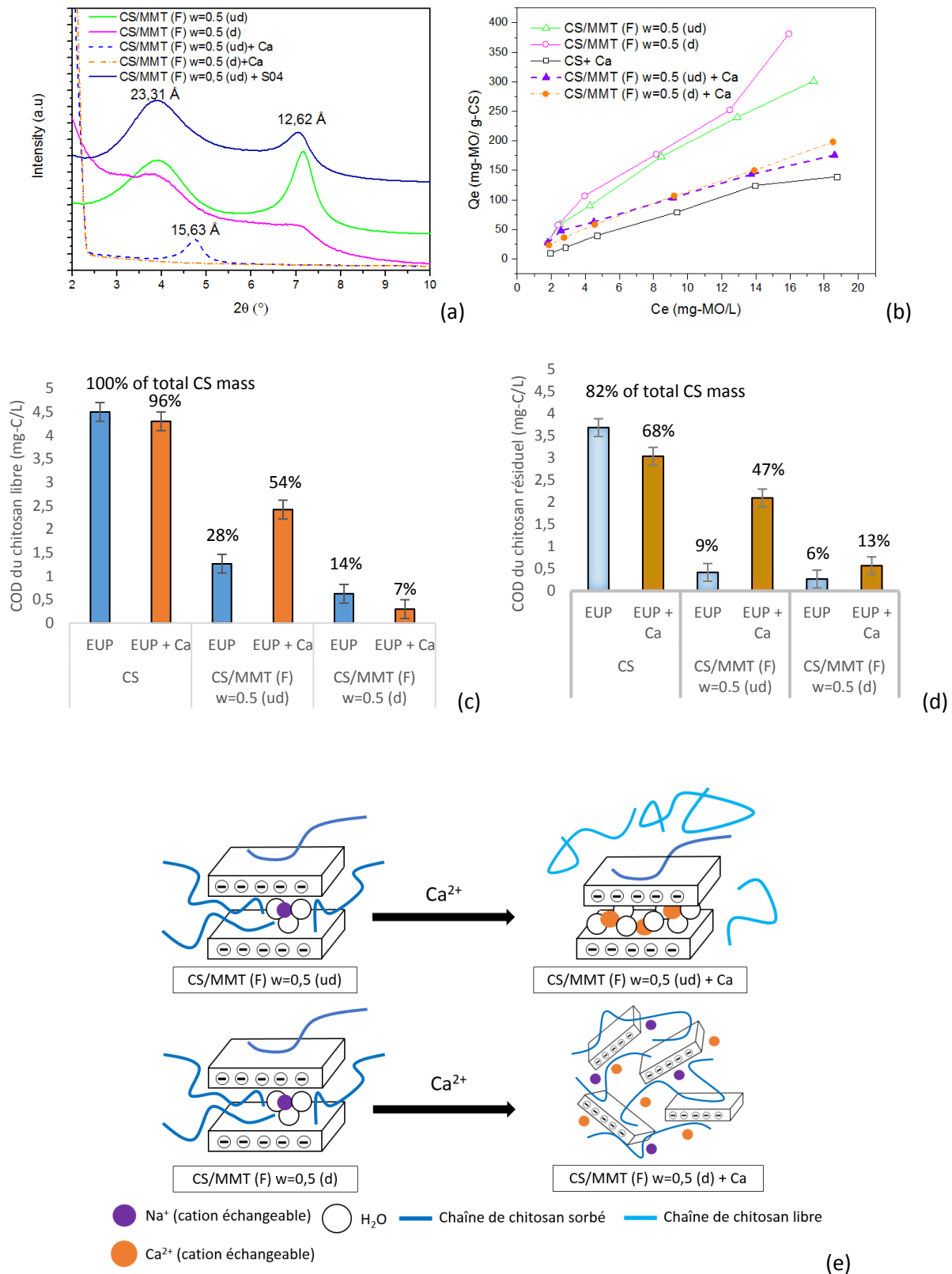


Figure 3-14. (a) diffractogrammes, (b) isothermes de sorption du MO, (c) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L), (d) concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-tests à 10 mg-MO/L (dose de réactif : 10 mg-CS/L) pour CS, les hybrides non séchés et séchés avec ou sans présence de calcium (80 mg/L) et (e) structures schématiques des hybrides non séché et séché avant et après mise en contact avec  $Ca^{2+}$

Il est intéressant de constater qu'au contact de  $\text{Ca}^{2+}$  la perte de réactivité de l'hybride séché conduit aux mêmes performances que l'hybride non séché (Figure 3-14.b) alors que sa structure est différente (Figure 3-14.a et e) et que le phénomène de relargage du chitosan libre et du chitosan résiduel est beaucoup moins prononcé (Figures 3-14.c et d). L'absence de pics de diffraction indique que la présence de force ionique désorganise très fortement la structure de l'hybride, allant jusqu'à l'exfoliation et une forte désorganisation des feuillettes de MMT. Cependant, ce changement de structure participe peu au relargage des macromolécules sorbées puisque le COD du chitosan libre entre une dose de traitement injectée dans une eau ultra-pure (14% de la quantité totale de CS contenu dans la dose) et dans une solution contenant des ions calcium (7%) après préparation de l'hybride est proche. De même, après clarification en jar-test, l'écart de COD en chitosan résiduel est peu significatif entre les deux conditions (Figures 3-14.c et d). Le procédé de séchage est donc une étape-clé dans la stabilisation de la structure de l'hybride vis-à-vis de la force ionique et minimise le relargage du chitosan. Bien que la littérature n'ait pas spécifiquement étudié l'influence du calcium sur la stabilité d'hybride chitosan-argile, les observations menées et les hypothèses de mécanismes sont similaires aux études démontrant les effets de la force ionique, notamment des cations métalliques et des ions compétiteurs  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , sur la déstabilisation de complexes contenant du chitosan (Ding *et al*, 2019), d'hybrides chitosan-argile (Kausar *et al*, 2019) ou la perte de réactivité et de solubilité du CS (Tanaka *et al*, 2014, Szygula *et al*, 2008).

L'ensemble de ces observations permet de confirmer l'hypothèse formulée lors des essais en eau d'Evian sur l'impact de l'ion majoritaire dans la perte de performance des hybrides. Ainsi, le calcium participe à la fois à la déstabilisation de la structure des hybrides par un échange d'ions, impactant la réactivité de ceux-ci, et se présente sous la forme d'un cation compétiteur en formant des complexes stables avec MO. Les ions chlorure apportés par  $\text{CaCl}_2$ , quant à eux, inhibent la réactivité du CS et favorisent sa précipitation par réduction des interactions répulsives entre les chaînes de polymère. Néanmoins, le procédé de séchage a permis d'établir des interactions électrostatiques plus fortes entre les fonctions amines du CS et les feuillettes de MMT, ce qui minimise le relargage des chaînes intercalées en présence de  $\text{Ca}^{2+}$  et rend beaucoup plus stable la structure de CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d). De ce fait, il est envisageable d'augmenter la dose de traitement en hybride séché pour améliorer l'abattement du MO dans les jar-tests, sans aboutir à une hausse excessive du COD dans les eaux traitées.

L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est résumé dans le Tableau 3-9.

Tableau 3-9. Récapitulatif des paramètres étudiés, des effets sur la structure et la réactivité des hybrides, et classification de leur degré d'influence

Paramètres	Structure	Réactivité	Influence
Force ionique ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Hybride non séché → échange d'ions → relargage du CS intercalé	Réduite de moitié, équivalente au CS seul $Q_{e\text{ max}} = 190 \text{ mg-MO/g-CS}$ 54% CS libre pour hybride non séché	<b>Majeure et défavorable</b>
	Hybride séché → exfoliation de la structure sans relargage de CS	7% CS libre pour hybride séché	

### III. Principales conclusions de la Partie 3

Dans ce chapitre, le Méthyl Orange (MO) a servi de modèle pour représenter une fraction particulière de la Matière Organique Dissoute (MOD) des eaux naturelles qui est à caractère hydrophile et difficilement éliminable par l'un des coagulants les plus répandus pour la potabilisation des eaux à l'échelle industrielle : le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ). Le chitosan (CS), un biopolymère qui présente l'avantage d'être biodégradable, se révèle être un coagulant-floculant d'intérêt capable d'éliminer le MO dans une matrice simple (eau ultra-pure + MO). Cependant, sa réactivité limitée et son apport en carbone organique dissous (COD) dans les eaux traitées, une source potentielle de dysfonctionnements pour les étapes en aval de la clarification, sont des freins importants à l'utilisation du CS dans les filières de traitement d'eau potable, en plus du fait qu'il ne dispose pas de l'agrément d'utilisation en eau potable ni comme coagulant, ni comme floculant. En combinant le CS a des particules de montmorillonite (MMT), les hybrides formulés se sont révélés être une alternative performante pour l'élimination de MO et la minimisation du CS résiduel dans les eaux traitées en fonction de divers paramètres physico-chimiques résumés dans le Tableau 3-10.

Au travers des études menées, il a été établi qu'il existe une relation étroite entre la structure des hybrides préparés et la réactivité associée, en termes de capacité de sorption du colorant anionique. Ainsi, la structure des composites est particulièrement dépendante de trois facteurs. Le protocole d'ajout des composés (cinétique rapide ou préparation au goutte-à-goutte) influe sur l'intercalation des macromolécules de CS entre les feuillets de la MMT tandis que de la masse moléculaire du CS joue sur la conformation des chaînes, leur capacité à former des pontages inter-particulaires et l'accessibilité des fonctions amines. Enfin, le procédé de séchage vient renforcer les interactions électrostatiques entre les fonctions amines du CS et les sites chargés de la MMT, apportant une plus grande stabilité à la structure de l'hybride face à la présence de cations minéraux compétiteurs. Cette plus grande stabilité minimise l'effet de relargage du CS associé à l'échange d'ions, qui est responsable de l'augmentation de la teneur en CS résiduel. En conséquence, et après évaluation des divers paramètres évoqués, 4 types d'hybrides optimisés (CS/MMT (d) et (ud); MMT/CS (d) et (ud)) ont été sélectionnés pour étudier leurs performances dans l'élimination de la matière organiques naturelles (Partie IV), déterminer leur sélectivité (Partie IV) et évaluer leur potentiel de formation de sous-produits issus de la chloration des eaux naturelles traitées (Partie V).

*Tableau 3-10. Récapitulatif des paramètres physico-chimiques sélectionnés à l'issue de l'étude menée sur les hybrides en eaux modèles*

<b>Masse moléculaire du chitosan</b>	<b>Haut Poids moléculaire (HMW, 310-375 kDa)</b>
<b>Cation interfoliaire de la montmorillonite</b>	Sodium Na
<b>Ordre d'ajout des composés</b>	CS dans dispersion de MMT (CS/MMT) et inverse
<b>Protocole d'ajout des composés</b>	Rapide (F)
<b>Ratio massique chitosan/montmorillonite</b>	w=0,5 g/g
<b>Procédé de séchage</b>	Oui (60°C, 24h)
<b>Forme après séchage</b>	Solution (remise en suspension en eau ultra-pure avec conservation du ratio solide/liquide)
<b>Hybrides sélectionnés pour la Partie IV</b>	CS/MMT (F) w=0,5 (ud) et ordre inverse CS/MMT (F) w=0,5 (d) et ordre inverse

## **PARTIE 4**

---

APPLICATION DES RÉACTIFS HYBRIDES CHITOSAN-MONTMORILLONITE À LA COAGULATION-FLOCCULATION DES EAUX NATURELLES : ÉTUDE DES PERFORMANCES ET CARACTÉRISATION DES MATIÈRES ORGANIQUES DISSOUTES ÉLIMINÉES



Les hybrides chitosan-montmorillonite ont pour principale limite d'être facilement déstabilisés en présence de force ionique, comme l'ont démontré les essais jar-tests réalisés sur les eaux modèles (Partie 3.II). Les cations, et en particulier le calcium, peuvent entrer en compétition avec les fonctions amines protonées du polymère (chitosan) pour l'accès aux sites d'échange cationiques de la MMT, ce qui favorise le relargage du chitosan dans l'eau traitée, augmentant ainsi sa teneur en COD. La présence d'une forte concentration de polymère résiduel dissous dans l'eau traitée est susceptible d'induire des dysfonctionnements dans les étapes situées en aval de la coagulation-floculation au sein des filières de potabilisation des eaux.

Dans cette Partie 4, les hybrides optimisés et sélectionnés en Partie 3 ont été utilisés pour la clarification d'eaux naturelles de surface provenant de la Vienne et du Clain. La Vienne est une rivière utilisée comme ressource pour la production d'eau potable dans plusieurs communes des départements de la Vienne (86), dont la ville de Châtelleraut, et de la Haute-Vienne (87) avec en particulier la ville de Limoges. Le Clain est une rivière qui traverse également l'ensemble du département (86) avant de se jeter dans la Vienne à Châtelleraut et qui est utilisée comme l'une des ressources, avec les eaux souterraines de Fleury, pour la production d'eau potable de Poitiers (usine de potabilisation de Bellejouanne). Dans un premier temps, l'ensemble des tests ont été réalisés sur trois campagnes de prélèvements de l'eau de la Vienne pour effectuer un comparatif de la réactivité (campagnes de 2018, 2019 et 2020), de la stabilité et de la sélectivité (campagnes de 2019 et 2020) des coagulants-floculants en fonction des caractéristiques des eaux brutes (paramètres globaux, minéralisation, charge organique...) (Partie 4.I). Ainsi, les performances des hybrides chitosan-montmorillonite ont été évaluées lors d'essais jar-tests sur cette matrice complexe, c'est-à-dire en présence de force ionique et d'un mélange de composés organiques dissous, caractéristiques des eaux brutes. Des mesures de turbidité, d'absorbance UV à 254nm et de Carbone Organique Total (COT) ont ainsi été réalisées afin de quantifier l'abattement des matières en suspension et colloïdes, ainsi que des Matières Organiques Naturelles (MON) dans leur ensemble. Ces mesures ont été effectuées sur les eaux brutes et sur les eaux traitées avec des doses de réactifs variables (Partie 4.I.2). Par la suite, la réactivité et la sélectivité des hybrides vis-à-vis des différents constituants des MOD ont été étudiées (Partie 4.I.3). Pour cela, différentes techniques de caractérisation des MON ont été appliquées : spectroscopie de fluorescence 3D, fractionnement sur résines XAD et chromatographie d'exclusion stérique couplée à de multiples détecteurs en série. Le couplage de ces différentes techniques a également permis d'étudier la stabilité des hybrides en présence de force ionique et, en particulier, la quantification de la fraction de chitosan relarguée dans l'eau traitée a pu être effectuée. Les performances des réactifs hybrides ainsi que leur sélectivité ont également été comparées avec celles des coagulants-floculants de référence (CS, MMT, FeCl<sub>3</sub>). La même démarche a ensuite été appliquée pour l'eau brute du Clain afin de déterminer l'influence d'une eau plus fortement minéralisée sur les performances des réactifs, les hybrides chitosan-montmorillonite ayant démontré une tendance à la déstabilisation et au relargage de chitosan en présence de calcium et de force ionique dans la Partie 3. II (Partie 4.II).

L'ensemble des tests réalisés a ainsi permis de mettre en avant l'influence du protocole de préparation des hybrides, et sa structure associée, sur leur affinité avec les différents constituants des MOD et sur leur stabilité dans des matrices complexes, en se rapprochant des conditions réelles telles qu'elles pourraient être appliquées en usines de potabilisation.

#### IV. Clarification de l'eau de la Vienne en Octobre 2018, Avril 2019 et Mai 2020 : étude de la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite et caractérisation de la matière organique dissoute éliminée

##### IV.1. Paramètres globaux de l'eau de la Vienne (2018-2020)

La stabilité et la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite ont été expérimentées pour le traitement d'une eau naturelle de surface (eau de rivière). Les prélèvements ont été réalisés dans la Vienne, au niveau de Bonneuil-Matours, 17,2 km en amont de Châtelleraut. Les principaux paramètres globaux analysés sur l'eau de la Vienne brute sont présentés dans le Tableau 4-1. Cette ressource présente une faible charge organique, une faible minéralisation, une eau douce et peu turbide. Les valeurs relatives à ces paramètres physico-chimiques sont dépendantes de la date de prélèvement ; en effet, la composition d'une même eau naturelle varie en fonction des conditions météorologiques et de l'activité environnante, comme en attestent les trois prélèvements effectués entre 2018 et 2020 (Tableau 4-1). De ce fait, toutes les expériences ont été menées sur un même prélèvement (environ 50 L) dans un laps de temps limité à 15 jours pour minimiser l'évolution de ces paramètres.

Tableau 4-1. Paramètres globaux de l'eau de la Vienne pour trois campagnes de prélèvements

	Octobre 2018	Avril 2019	Mai 2020
<b>pH</b>	7,8 ± 0,1	7,5 ± 0,1	7,0 ± 0,1
<b>Conductivité <math>\chi</math> (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	/	197,0 ± 1,0	233,0 ± 1,0
<b>Turbidité (NTU)</b>	1,5 ± 0,2	5,5 ± 1,4	1,9 ± 0,1
<b>Carbone Organique Dissous COD à pH=7-8 (mg-C/L)</b>	4,8 ± 0,1	4,3 ± 0,1	5,9 ± 0,1
<b>Carbone Inorganique CI (mg-C/L)</b>	/	10,3 ± 0,1	11,8 ± 0,2
<b>Absorbance (254nm) (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	0,184 ± 0,002	0,194 ± 0,002	0,240 ± 0,002
<b>SUVA (<math>\text{L}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{C}^{-1}</math>)</b>	38,3 ± 0,1	45,1 ± 0,1	40,7 ± 0,1
<b>Titre Alcalimétrique TA (meq/L)</b>	/	0	0
<b>Titre Alcalimétrique Complet TAC (meq/L)</b>	/	0,86	0,98
<b>[sels dissous] (mg/L)</b>	/	138,0 ± 1,0	163,0 ± 1,0
<b>Calcium (mg/L)</b>	/	15,4 ± 1,0	24,1 ± 1,0
<b>Magnésium (mg/L)</b>	/	3,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1
<b>Titre hydrotimétrique TH (°f)</b>	/	5,5 ± 1,0	8,0 ± 1,0

Dans cette première partie de chapitre (Partie 4.1), la réactivité, la stabilité et la sélectivité des réactifs de référence ( $\text{FeCl}_3$ , chitosan CS et montmorillonite MMT) et des hybrides sélectionnés suite à l'étude

en eaux synthétiques (Partie 3) seront évalués lors du traitement par clarification de l'eau de la Vienne. Les résultats obtenus lors des trois campagnes seront confrontés afin de déterminer l'influence de la variabilité des caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes sur les performances des réactifs.

#### IV.2. Comparatif de la réactivité des hybrides chitosan-montmorillonite lors du procédé de clarification pour des prélèvements entre 2018 et 2020

Pour les trois campagnes de prélèvement de l'eau de la Vienne, les essais ont été menés en banc de jar-tests à un pH=5,5 avec les trois réactifs de référence ( $\text{FeCl}_3$ , CS de haut poids moléculaire et MMT) et quatre hybrides sélectionnés en Partie 3.III : CS/MMT (F) w=0,5 (ud) et (d), MMT/CS (F) w=0,5 (ud) et (d). Deux paramètres physico-chimiques de préparation des hybrides sont ainsi évalués lors des essais en eaux naturelles : l'ordre d'ajout des composés (chitosan dans argile ou argile dans chitosan) et la présence ou non d'une étape de séchage pendant 24h à 60°C (ud : non séché, d : séché). Les doses de traitement ont été sélectionnées pour être sur une gamme de concentrations allant de 0,5-40 mg-Fe/L pour le  $\text{FeCl}_3$ , 0,5-40 mg-MMT/L pour la montmorillonite et 0,5-40 mg-CS/L pour les réactifs à base de chitosan. Les mesures de turbidité et de COT ont été effectuées après décantation et les mesures d'absorbance  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  après filtration sur membrane Millipore® 0,45  $\mu\text{m}$ . Le choix s'est porté sur des mesures de COT (échantillons décantés) plutôt que des mesures de COD (échantillons filtrés sur 0,45  $\mu\text{m}$ ) afin de s'affranchir de la perte en chitosan résiduel et en MON retenus sur les membranes de filtration par un effet de colmatage lors des essais avec de fortes doses de réactifs (essais complémentaires en Annexe 4-1).

##### IV.2.a) Abattements de la turbidité

La Figure 4-1 met en comparaison les abattements de la turbidité obtenus pour chaque prélèvement de la Vienne après traitement avec les différents réactifs. Il est observé que le chlorure ferrique atteint rapidement un maximum d'abattement situé entre 80-97% pour une dose de traitement de 10 mg-Fe/L et plus.  $\text{FeCl}_3$  est donc un réactif efficace pour éliminer les matières en suspension et colloïdes à une faible dose de traitement et ces résultats concordent avec les essais de Ang *et al.* (2015). A l'inverse, la MMT augmente la turbidité des eaux traitées, ce qui engendre un abattement linéairement décroissant avec la dose de réactif. L'argile n'ayant pas d'activité coagulante-floculante et sa capacité de sorption étant très faible comme cela a été démontré en Partie 3, les particules de MMT n'ayant pas réagi restent en suspension dans les eaux traitées et augmentent la turbidité. Lors des trois campagnes, l'abattement de la turbidité par le chitosan présente une allure en forme « de cloche » avec un maximum de 71-88% pour une dose de 5 mg-CS/L (Figures 4-1.b, d, f). Pour des abattements similaires de la turbidité, il faut donc une dose de traitement en CS moins importante que la dose de traitement du chlorure ferrique, comme cela a déjà été observé par Ang *et al.* (2015). Lors de la clarification d'une ressource utilisée pour la production d'eau potable (Myponga, Australie, paramètres globaux proches de la Vienne), Fabris *et al.* (2010) avaient également constaté que le maximum d'abattement de la turbidité (99%) était atteint pour une faible dose de réactif en chitosan (1-16 mg-CS/L à pH=5) et inférieure à celle requise par le sulfate d'aluminium (40-140 mg- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /L à

pH=5). Cependant, l'allure « en cloche » du CS indique que celui-ci n'est réactif et efficace que dans une gamme de concentration très restreinte, située entre 0-10 mg-CS/L, comme observé par Ang *et al.* (2015) (4-7 mg-CS/L) et Vogelsang *et al.* (2004) (1-6 mg-CS/L). Au-delà de cette gamme, l'abattement de la turbidité est faible (30% pour la campagne de 2019, Figure 4-1.c et d) ou négatif (Figures 4-1.a, b, e et f). En effet, le surdosage de CS et de ses fonctions  $\text{NH}_3^+$  stabilise les floccs par effet de répulsions électrostatiques (Divakaran *et al.*, 2002). Sur l'ensemble des doses de traitement appliquées pour les trois campagnes, il est constaté que le CS élimine plus efficacement les MON lorsque l'eau brute a une turbidité plus élevée (Avril 2019, Tableau 4-1) que lorsque la turbidité est inférieure à 2 NTU (Octobre 2018 et Mai 2020). Katrivesis *et al.* (2019), Zemmouri *et al.* (2012), Rizzo *et al.* (2008) et Divakaran *et al.* (2002) ont déjà observé que la réactivité du chitosan est dépendante de la qualité de l'eau brute et, notamment, de la turbidité initiale (87% d'abattement pour une turbidité initiale de 155 NTU contre seulement 5% pour une turbidité initiale de 5 NTU sur deux eaux de retenue, dose de traitement : 0,1-0,3 mg-CS/L ; Zemmouri *et al.*, 2011). Pour les études citées, les doses optimales se situent entre 0,1-10 mg-CS/L. Par conséquent, les performances du CS seront fortement dépendantes des propriétés physico-chimiques de l'eau à traiter à un instant donné car ce type d'allure « en cloche » est caractéristique d'un mécanisme de coagulation-floculation par neutralisation de charges (Vogelsang *et al.*, 2004 ; Divakaran *et al.*, 2002). Katrivesis *et al.* (2019) ont aussi démontré que l'avantage de l'utilisation du chitosan par rapport à des réactifs inorganiques (sulfate d'aluminium) ou synthétiques (chlorure de poly-aluminium ou PAC) communément employés en filière de traitement, est d'avoir une influence minime sur le pH et la conductivité tandis que les réactifs traditionnels provoquent une baisse de pH et une augmentation de la conductivité qui devront être réajustés après traitement et engendrer des coûts additionnels (Shi *et al.*, 2004).

Les hybrides non séchés (CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et MMT/CS (F)  $w=0,5$  (ud)) présentent des réactivités similaires ou supérieures au CS avec les mêmes allures de courbe « en cloche », leurs maximums d'abattements se situant entre 74-91% pour une dose de 5mg-CS/L. Lors des essais en eaux synthétiques (Partie 3.I), il a été démontré que la structure et la réactivité de ces hybrides ne dépendaient pas de l'ordre d'ajout des composés, or il est constaté que dans la matrice la plus turbide (Figures 4-1.c et d), l'hybride MMT/CS (F)  $w=0,5$  (ud) est plus performant (70-80%) que l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) (30-46%) pour des doses supérieures à 5 mg-CS/L. En revanche, la différence de réactivité est moins prononcée entre ces deux hybrides lorsque l'eau brute est peu turbide (Figures 4-1.a, b, e et f). Le même constat est observé pour les hybrides séchés : la différence de réactivité est plus marquée lorsque l'eau brute a une turbidité d'environ 5 NTU (Avril 2019) que lorsque la turbidité est plus faible (< 2 NTU en Octobre 2018 et Mai 2020). Ainsi, dans une eau peu turbide, les abattements des hybrides séchés ont une allure « en cloche » plus étendue que pour les hybrides non séchés, avec un maximum de 63-85% d'abattement pour une gamme de concentration en réactif de 10-30 mg-CS/L. De ce fait, pour que les hybrides séchés soient efficaces, il faut une dose de traitement 2 à 4 fois plus importante que pour le chitosan, les hybrides non séchés et aussi  $\text{FeCl}_3$ . Cependant, leur gamme de doses de traitement plus élargie rend l'efficacité de ces hybrides moins sensible aux variations de dosages des réactifs en filière de traitement et aux propriétés physico-chimiques d'une eau brute à un instant donné par rapport aux autres réactifs à base de chitosan. Dans le cas d'une eau brute de turbidité plus élevée (Figures 4-1.c et d), les abattements n'ont pas d'allure « en cloche » mais augmentent avec la dose de traitement. Ainsi, l'hybride le plus réactif (MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d)) élimine 94% de la turbidité pour une dose de 40 mg-CS/L. Lors de l'étude de la réactivité des coagulants-floculants dans une matrice simple (Partie 3.I.3), il n'a pas été observé d'effet du procédé de séchage

sur la structure et la réactivité des hybrides vis-à-vis de l'élimination du colorant or, dans une matrice complexe, le procédé de séchage semble être un paramètre non-négligeable de la réactivité des hybrides.

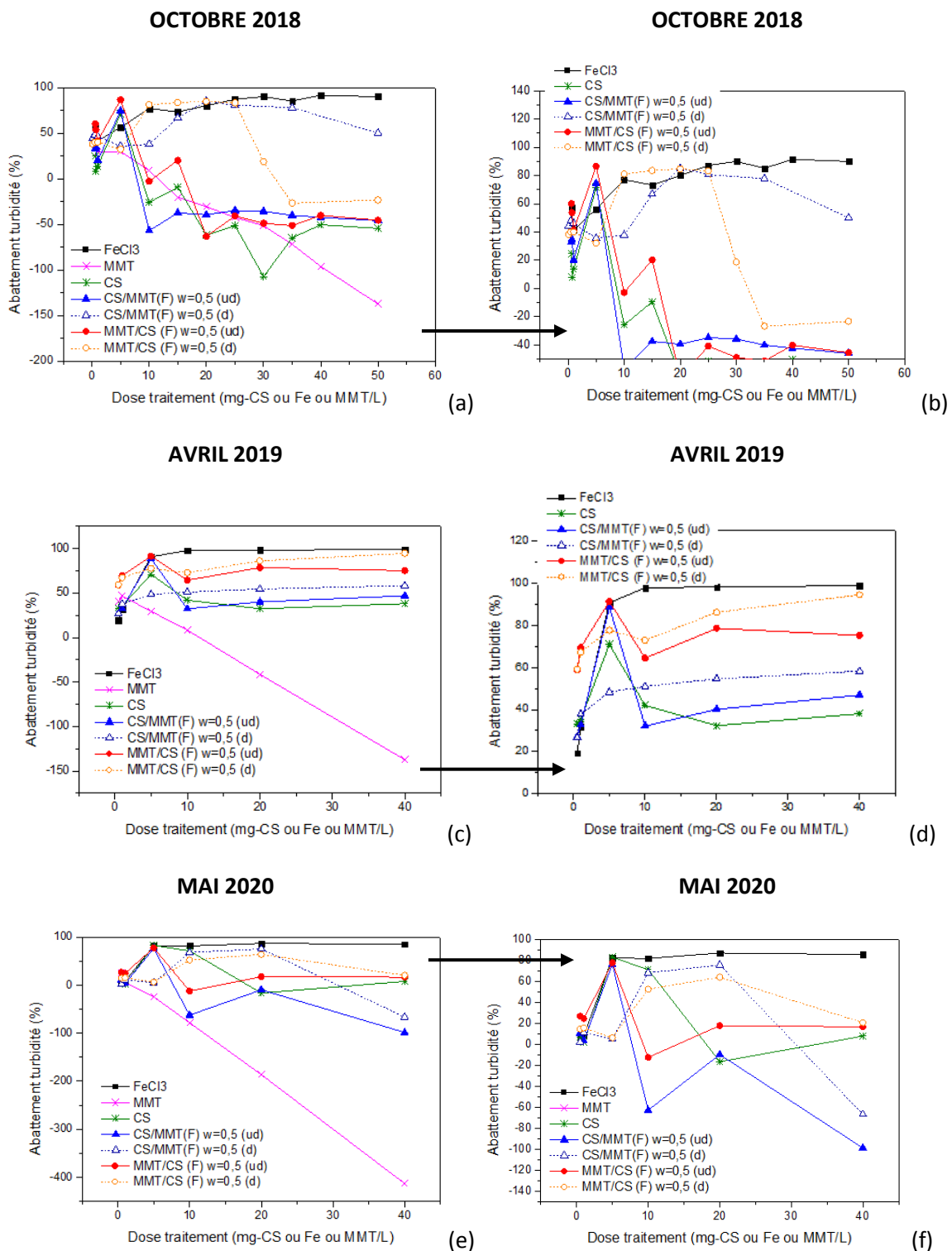


Figure 4-1. Abattements de la turbidité de l'eau brute en fonction des doses de traitement des différents réactifs pour les campagnes (a) d'Octobre 2018 avec (b) un changement d'échelle de la figure 4-1.a, (c) d'Avril 2019 avec (d) un changement d'échelle de la figure 4-1.c et (e) Mai 2020 avec (f) un changement d'échelle de la figure 4-1.e

## IV.2.b) Abattements de l'absorbance UV

La Figure 4-2 regroupe les abattements de l'absorbance UV (254nm) pour chaque campagne de la Vienne après traitement.

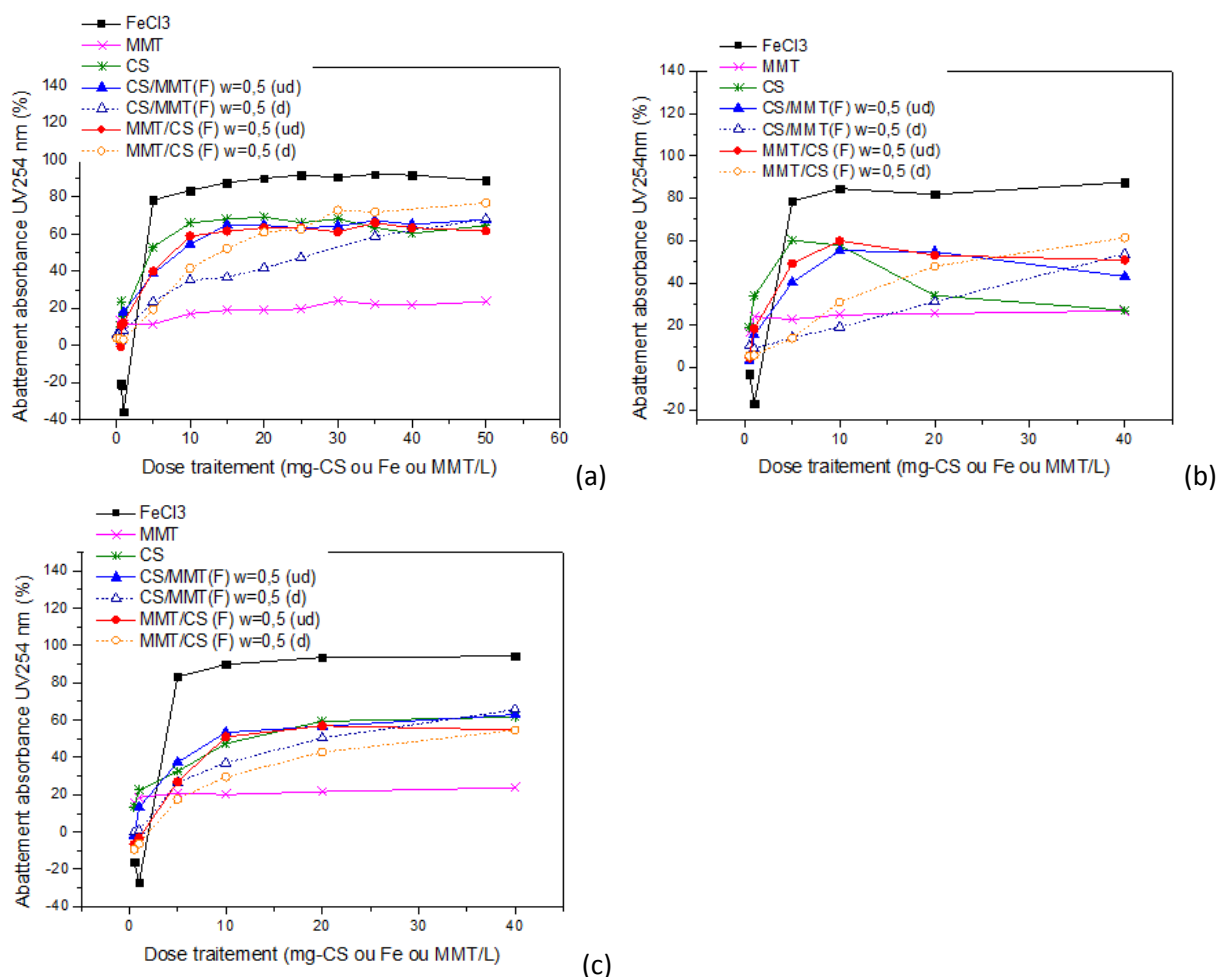


Figure 4-2. Abattements de l'absorbance UV (254nm) de la Vienne en fonction des doses de traitement des différents réactifs pour les campagnes (a) d'Octobre 2018, (b) d'Avril 2019 et (c) Mai 2020

Comme pour la turbidité, l'abattement des MOD avec le chlorure ferrique atteint rapidement un palier maximum d'environ 80% pour une dose supérieure à 5mg-Fe/L, en accord avec les observations d'Ang *et al.* (2015). Quelles que soient la dose de traitement et la qualité de l'eau brute, la MMT atteint son maximum de capacité de sorption qui est de 20-25%. Le chitosan et les hybrides non séchés ont la même réactivité pour les campagnes d'Octobre 2018 et Mai 2020 (Figures 4-2.a et c) et des réactivités similaires en Avril 2019 (Figure 4-2.b) : pour les deux premières campagnes (2018 et 2020), l'abattement atteint rapidement un palier maximum de 55-60% à une dose de 10 mg-CS/L tandis qu'en Avril 2019, les courbes ont des allures « en cloche » similaires à celles observées pour la turbidité (maximum de 60% à 5 mg-CS/L pour le CS contre 55-59% à 10 mg-CS/L pour les hybrides non séchés). Cette allure en « cloche » était également observable pour le traitement d'une eau de rivière (Glomma, Norvège) dont l'abattement de l'absorbance UV<sub>254nm</sub> (pH=5) a atteint un maximum de 62% pour une

dose optimale de 3,7 mg-CS/L (Vogelsang *et al*, 2004), mais également visible dans les travaux d'Ang *et al.* (2015) (90% d'abattement, dose 5,5 mg-CS/L) et Chen *et al.* (2014) (73-77% d'abattement, dose 4-9 mg-CS/L). Les hybrides séchés ont un abattement des MOD aromatiques qui est croissant avec la dose de traitement (Figure 4-2). Ces coagulant-floculants sont moins réactifs que les hybrides non séchés, CS et FeCl<sub>3</sub> puisqu'il faut une dose de 40 mg-CS/L pour atteindre le même maximum d'abattement que les autres réactifs.

#### IV.2.c) Evolution du Carbone Organique Total

Les concentrations en Carbone Organique Total (COT) de l'eau brute de la Vienne et des eaux traitées aux deux doses optimales déterminées par les abattements de la turbidité et de l'absorbance UV à 254 nm (5 et 40 mg-CS/L) sont présentées en Figure 4-3. Le COT mesuré après coagulation-floculation et décantation regroupe le COT des MON qui n'ont pas été éliminées lors du traitement et le COT du chitosan résiduel. En effet, en Partie 3.1.2, il a été démontré que lors de la préparation des hybrides, environ 54% du chitosan est sous forme de chitosan libre pour les hybrides non séchés et 22% pour les hybrides séchés lors d'analyses après centrifugation (Figure 3-11). Lors de l'ajout d'une dose de traitement dans le jar-test, le coagulant-floculant se compose donc d'une part de l'hybride formé et d'autre part de chitosan libre qui, s'il ne réagit pas totalement avec les MON, devient du CS résiduel. Sachant qu'une solution de CS à 10 mg-CS/L est équivalente à un COD de 4,5 mg-C/L (Figure 3-2.d en Partie 3.1.2), pour une dose d'hybride non séché et une dose d'hybride séché à 40 mg-CS/L, les COD du chitosan libre sont respectivement de 9,7 mg-C/L et 3,9 mg-C/L. Le COT de l'eau brute à pH=5,5, et donc des MON, se situe entre 4,5-5,5 mg-C/L dans les eaux brutes de la Vienne (Figure 4-3). Dans l'hypothèse où le chitosan libre ne serait pas réactif vis-à-vis des MON, le COT des eaux traitées se situerait à 18 mg-C/L pour le chitosan, entre 14,2-15,2 mg-C/L pour les hybrides non séchés et 8,4-9,4 mg-C/L pour les hybrides séchés. Il est observé sur les graphiques de la Figure 4-3 que les concentrations en COT mesurées dans les eaux traitées sont largement supérieures aux COT des eaux brutes et situés entre 17,0-17,7 pour le CS et 13,2-15,3 pour les hybrides non séchés. Les fortes concentrations en chitosan résiduel dans les eaux traitées sont donc issues à la fois du chitosan résiduel initialement présent dans les doses de traitement et ne réagissant pas avec les MON, mais également de chitosan résiduel provenant des hybrides formés. En effet, il avait été observé en Partie 3.11 que la réactivité du chitosan et des hybrides est fortement diminuée en présence de force ionique et, notamment, de l'ion majoritaire Ca<sup>2+</sup> par des effets de complexation entre ces ions Ca<sup>2+</sup> et les molécules de la matrice (Methyl Orange), mais également des effets de compétitions entre les cations et les fonctions amines du polymère (Adusei-Gyamfi *et al*, 2019 ; Yan *et al*, 2015). La substitution des macromolécules de CS par des ions Ca<sup>2+</sup> favorise la déstabilisation de la structure des hybrides et le relargage du CS dans le milieu. Les graphiques de la Figure 4-3 confirment donc les hypothèses de la Partie 3 sur l'influence de la force ionique et de l'ion majoritaire sur la déstabilisation des hybrides et le relargage des macromolécules de polymère.

A la dose optimale du chitosan (5 mg-CS/L), les résultats sont dépendants des propriétés physico-chimiques de l'eau brute au moment du prélèvement : ainsi, en Octobre 2018 et Mai 2020, l'abattement des MON par le CS et les hybrides non séchés sont suffisamment importants pour compenser le COT apporté par le CS résiduel et ainsi obtenir un COT final légèrement inférieur à celui de l'eau brute ; en revanche, l'abattement n'est pas suffisant pour le prélèvement d'Avril 2019. Fabris

*et al.* (2011) ont également constaté que le CS est peu efficace dans l'abattement du COT de sources naturelles puisqu'à des doses de traitement de 4 mg-CS/L (traitement de l'eau de Myponga) et 12 mg-CS/L (eau de Copi Hollow), les abattements sont respectivement de 15 et 18% pour un pH=5. Dans les essais de ce chapitre, l'écart de performance du CS (3-5% d'abattement du COT) avec la littérature peut être attribué à la différence du degré de désacétylation du polymère (82% pour *Fabris et al.* (2011), 75% dans cette étude), aux caractéristiques des eaux brutes sur lesquelles les essais ont été menés et aux multiples incertitudes de mesures.

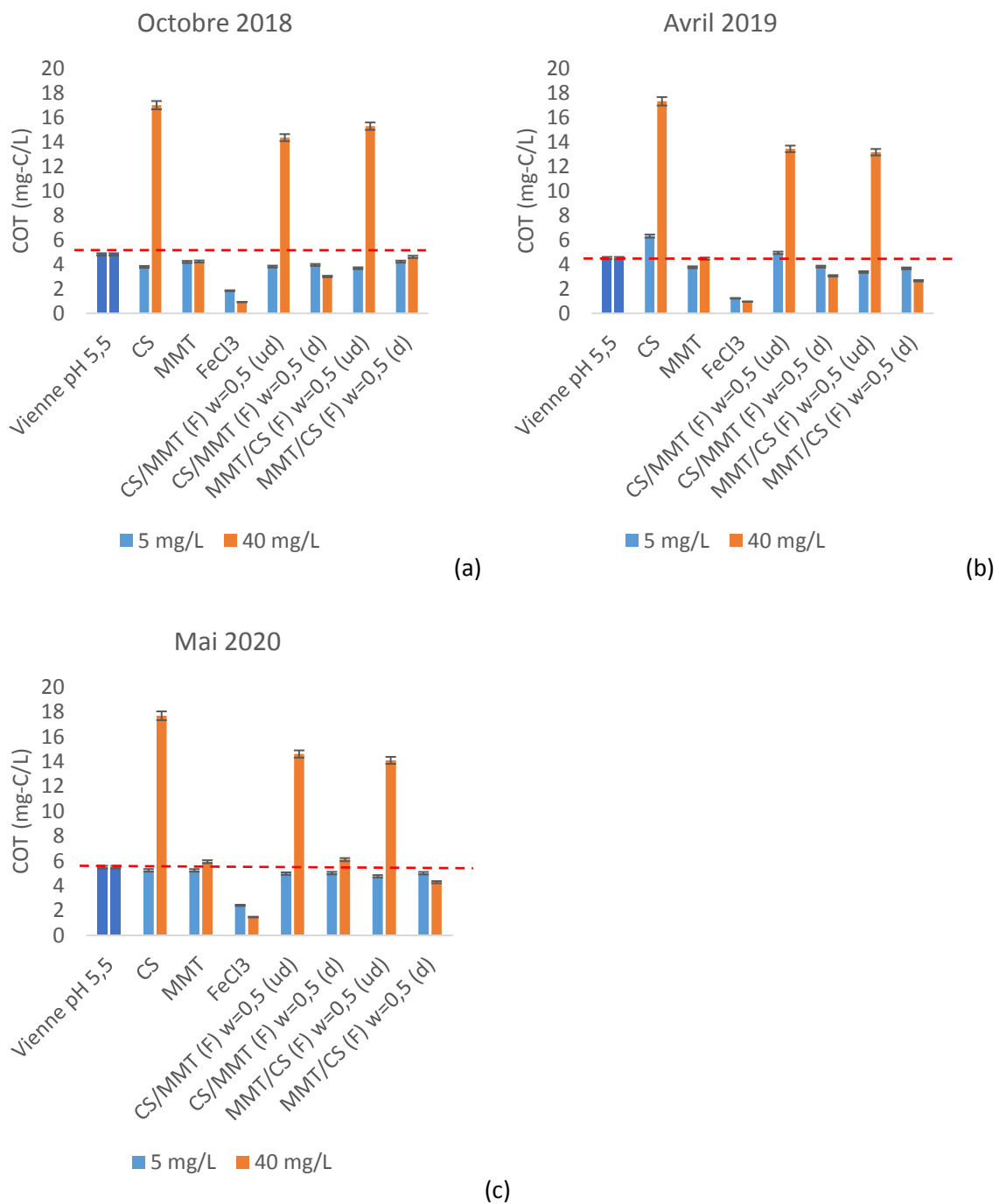


Figure 4-3. Concentrations en carbone organique total après décantation de l'eau de la Vienne et des eaux traitées (doses de traitement : 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) pour les campagnes (a) d'Octobre 2018, (b) d'Avril 2019 et (c) Mai 2020



Dans le cas des hybrides séchés, que ce soit pour une dose de 5 mg-CS/L ou la dose optimale des hybrides séchés à 40 mg-CS/L, le COT des eaux traitées est équivalent ou inférieur à celui de l'eau brute. Comme observé en Partie 3.II, le procédé de séchage améliore la stabilité des hybrides en renforçant les interactions polymère-argile et minimise ainsi l'échange d'ions et le relargage du CS dans les eaux traitées. Par ailleurs, la proportion de chitosan libre dans la dose de traitement des hybrides séchés est initialement plus faible que dans celle des hybrides séchés (Partie 3.II). Il est à noter que la méthode d'ajout des composés lors de la préparation des hybrides (CS/MMT ou MMT/CS) n'a pas d'impact significatif sur la stabilité des hybrides vis-à-vis de la force ionique. Enfin, FeCl<sub>3</sub> est le réactif le plus performant avec un abattement du COT entre 48-76%.

#### IV.2.d) Bilan

Pour résumer, au travers d'essais menés en jar-tests, il apparaît que les réactifs étudiés (FeCl<sub>3</sub>, CS, MMT, 2 hybrides séchés et 2 hybrides non séchés) présentent des tendances de réactivité et de stabilité qui sont similaires malgré les variations des caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes sur les trois campagnes de prélèvement de l'eau de la Vienne. Le chlorure ferrique, qui est la référence industrielle, est le réactif le plus efficace pour éliminer les MON (absorbance UV<sub>254nm</sub> et COT) et la turbidité à faible dose (5-10 mg-Fe/L). Les hybrides non séchés se comportent comme le chitosan seul : ces réactifs ne sont efficaces que sur une gamme de concentration très restreinte et la présence de force ionique dans la matrice déstabilise leur structure, les rendant moins réactifs et sujets au relargage de chitosan qui vient augmenter la charge en carbone des eaux traitées. A l'inverse, les hybrides séchés ont besoin de fortes doses de traitement (20-40 mg-CS/L) pour être efficaces mais, grâce à l'étape de séchage, leur structure est plus stable qu'en l'absence de celle-ci et le relargage du CS est minimisé. Ces essais confirment donc l'importance du procédé de séchage dans la préparation des hybrides et valident l'optimisation des hybrides élaborée en Partie 3. L'ordre d'ajout des composés (CS/MMT ou MMT/CS) n'a que peu d'influence sur la réactivité des hybrides dans l'abattement des MOD aromatiques et du COT ; cependant, il devient un facteur non-négligeable dès lors que l'eau brute présente une turbidité initiale d'environ 5 NTU selon les essais menés. Cette observation devra être confirmée avec des essais supplémentaires sur des eaux de plus fortes turbidités. L'ensemble des conclusions tirées des essais est présenté dans le Tableau 4-2.

*Tableau 4-2. Récapitulatif des réactivités des différents coagulants-floculants pour le traitement d'eau brute de la Vienne (2018-2020) et choix des doses optimales de traitement*

Réactifs	Réactivités	Doses optimales
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Très réactif, atteint rapidement un palier de 80-95% d'abattelements (turbidité, UV), COT résiduel : 1-2 mg-C/L	10 mg-Fe/L
<b>MMT</b>	Particules stables en suspension et peu réactives →augmente la turbidité, ≈20% abattement MOD aromatiques, COT équivalent à l'eau brute	0,5 mg-MMT/L
<b>CS</b>	Allure « en cloche » = domaine de réactivité restreint (0-10 mg-CS/L) et réactif sensible à la qualité de l'eau brute Stabilise les floccs à hautes doses → augmente la turbidité	5 mg-CS/L

	COT supérieur ou équivalent à celui de l'eau brute (perte de réactivité avec force ionique), 71-88% abattement max de la turbidité, 55-60% abattement max des MOD aromatiques	
<b>Hybrides non séchés</b>	Réactivités similaires au CS, structure déstabilisée par la force ionique → relargage de CS Influence de l'ordre d'ajout des composés si turbidité > 5 NTU → MMT/CS plus efficace	5 mg-CS/L
<b>Hybrides séchés</b>	Allure « en cloche » étendue (5-30 mg-CS/L) → réactif moins sensible à la qualité de l'eau brute que CS et hybrides non séchés Moins réactifs que CS et hybrides non séchés → doses de traitement 4 à 8 fois plus élevées pour atteindre les mêmes performances d'abattement (turbidité/MOD aromatiques) COT inférieur à celui de l'eau brute → procédé de séchage est une étape-clef pour la stabilisation des structures Influence de l'ordre d'ajout des composés si turbidité > 5 NTU → MMT/CS plus efficace	40 mg-CS/L

Dans la suite de cette Partie 4.1, deux campagnes (Avril 2019 et Mai 2020) ont été choisies pour caractériser les MON éliminées au cours du traitement et déterminer la sélectivité des réactifs (Partie 4.1.3). Pour certains paramètres (fractionnement Partie 4.1.3.b.ii), la campagne de Mai 2020 a été privilégiée compte tenu de sa plus forte concentration en MON (Tableau 4-1). La part de chitosan résiduel dans les mesures de COT des eaux traitées a également pu être quantifiée (Partie 4.1.4).

#### IV.3. Caractérisation des MON éliminées lors du procédé de clarification et sélectivité des coagulants-floculants (2019-2020)

Dans cette sous-partie, la sélectivité des réactifs vis-à-vis des différents groupes de composés constitutifs des MON de la Vienne a été déterminée. Pour cela, plusieurs méthodes expérimentales ont été mises en place pour analyser les échantillons d'eaux traitées et filtrées (Figure 4-4). Chaque méthode d'analyse apporte des informations complémentaires aux autres sur les composés constitutifs des MOD ayant été éliminés lors du procédé de clarification par les divers réactifs étudiés (FeCl<sub>3</sub>, CS, MMT, hybrides non séchés et hybrides séchés). Dans une première méthode, les eaux traitées et filtrées ont été analysées par spectroscopie de fluorescence 3D (Partie 4.1.3.a.i) puis, les résultats ont été approfondis en utilisant le modèle mathématique PARAFAC (Partie 4.1.3.a.ii). Dans une deuxième méthode, les eaux traitées et filtrées ont été fractionnées sur des résines pour diviser les MOD selon leur caractère hydrophobe, puis chaque fraction a été analysée par spectroscopie de fluorescence 3D (Partie 4.1.3.b). Enfin, dans une troisième méthode, les eaux traitées et filtrées ont été analysées par chromatographie à exclusion stérique couplée à des détecteurs UV, Fluo 3D et COD (Partie 4.1.3.c).

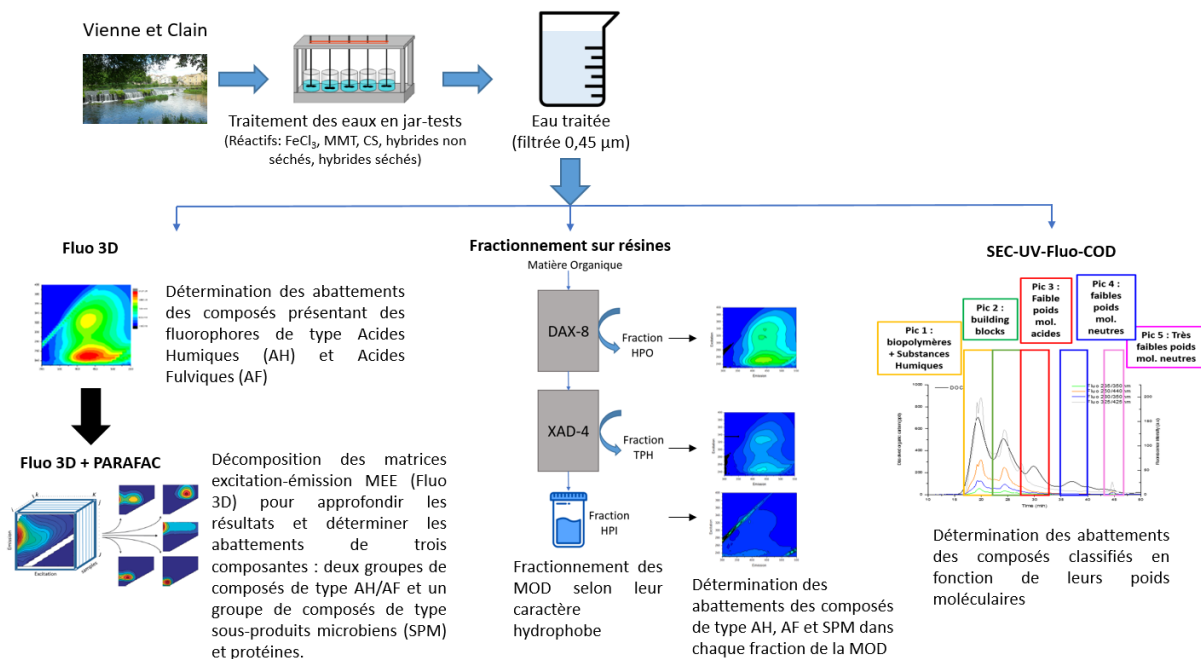


Figure 4-4. Schéma des méthodes expérimentales mises en place pour caractériser les MON éliminées lors du procédé de clarification

#### IV.3.a) Détermination de la sélectivité des réactifs par l'étude des matrices de fluorescence (campagnes 2019 et 2020)

Les échantillons prélevés après coagulation-floculation-décantation lors des essais en jar-tests ont été filtrés sur 0,45 µm. Les MOD contenues dans l'eau de la Vienne sont composées de molécules capables de fluorescer (Bernier, 2015 ; Henderson *et al*, 2009 ; Kalbitz *et al*, 2000). En fonction des longueurs d'ondes émises par ces molécules suite à leur excitation à une longueur d'onde donnée, il est possible de différencier les MOD en cinq groupes principaux : **(1)** les composés de types acides humiques (AH), **(2)** acides fulviques (AF), **(3)** sous-produits microbiens (SPM) et protéiques de type **(4)** Tyrosine ou **(5)** Tryptophane (Baker, 2008 ; Hudson *et al*, 2007 ; Kalbitz *et al*, 2000, Coble, 1996). Les Figures 4-5.a et b permettent de visualiser sur les matrices excitation-émission (MEE) des eaux brutes de la Vienne les zones correspondant à chacun de ces groupes et d'établir des cartographies des MOD. Les MEE des eaux brutes (Figures 4-5) mettent en évidence deux groupes de composés aux intensités de fluorescence élevées et qui sont majoritairement présents : ceux présentant des fluorophores de types acides humiques (AH) et ceux de types acides fulviques (AF). Les composés présentant des fluorophores de types sous-produits microbiens et protéiques ont des intensités de fluorescence beaucoup plus faibles et sont minoritairement présents dans les eaux brutes de la Vienne.

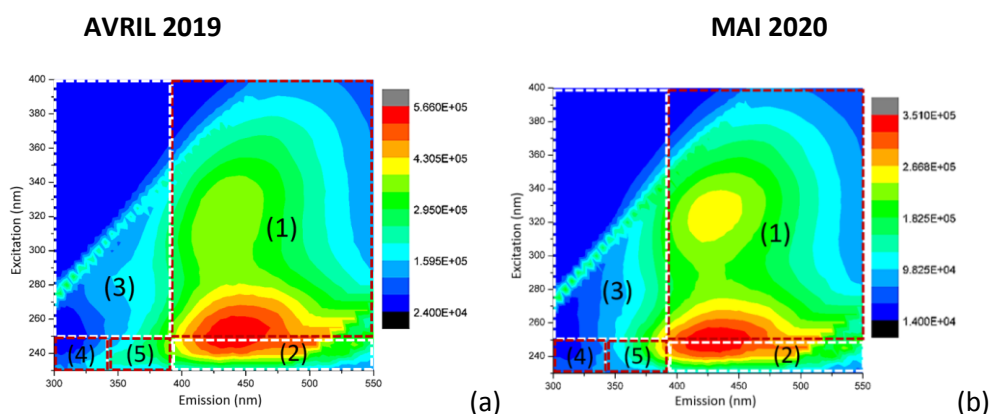


Figure 4-5. Matrices Excitation-Emission (MEE) de la matière organique dissoute de l'eau brute de la Vienne pour les campagnes de (a) 2019 et (b) 2020

#### IV.3.a.i. Evolution des marqueurs de fluorescence en fonction de la dose de traitement

Pour déterminer quantitativement les abattements de ces deux groupes après traitement par les différents réactifs, leurs intensités de fluorescence ont été suivies par le calcul d'indices de fluorescence (Partie 2.III.4.a.i). Ces indices correspondent à la somme des intensités de fluorescence mesurées à une longueur d'onde d'excitation donnée sur un domaine de longueurs d'ondes d'émission (Tableau 4-3 et Equation 4-1 de l'Annexe 4-2).

Tableau 4-3. Positions des marqueurs de fluorescence de l'eau brute de la Vienne

	Vienne 2019		Vienne 2020	
	Ac. Fulv.	Ac. Hum.	Ac. Fulv.	Ac. Hum.
<b>Longueur d'onde d'excitation (nm)</b>	250	320	250	325
<b>Longueurs d'ondes d'émission (nm)</b>	380-485	390-500	380-475	380-500

L'ensemble des matrices MEE obtenues après traitement par les différents réactifs sur une gamme de doses de traitement de 0,5 à 40 mg/L sont présentées en Annexes 4-2 (Vienne 2019) et 4-3 (Vienne 2020). Les mesures des indices de fluorescence avant et après traitement ont permis de calculer les abattements des marqueurs de fluorescence AH et AF en fonction de la dose de traitement de chaque réactif (Figure 4-6). Les coagulants-floculants considérés sont les mêmes que pour la Partie 4.1.2 : trois références ( $\text{FeCl}_3$ , CS, MMT), deux hybrides non séchés (CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et MMT/CS (F)  $w=0,5$ (ud)) et deux hybrides séchés (CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et MMT/CS (F)  $w=0,5$ (d)).

Les graphiques de la Figure 4-6 mettent en vis-à-vis les abattements des fluorophores de types acides fulviques (4-6.a et b) et acides humiques (c et d) pour les campagnes de 2019 et 2020. Le chlorure ferrique permet un abattement qui est rapidement croissant avec la dose de réactif et atteint un palier de 60-77% pour une dose optimale de 10 mg-Fe/L pour l'eau brute de 2019 et 20 mg-Fe/L pour l'eau brute de 2020. La réactivité du  $\text{FeCl}_3$  est donc dépendante de la qualité de l'eau brute. En revanche, le chlorure ferrique ne présente pas de sélectivité marquée entre les AF et les AH (Figures 4-6.a et c, puis 4-6.b et d). Pour les deux campagnes et les deux familles de composés (AH et AF), la MMT est peu

réactive quelle que soit la dose de traitement (0-5%), ce qui est en accord avec les observations de la Partie 4.1.2. Pour les eaux traitées en 2019, les réactifs à base de chitosan ne présentent pas d'affinité particulière avec les AH ou les AF et les tendances des courbes rejoignent les observations menées en Partie 4.1.2. En revanche, avec une eau plus riche en carbone organique et en MOD aromatiques (Mai 2020, Tableau 4-1), les hybrides et le chitosan abattent plus efficacement les fluorophores de types acides humiques (30-35%) que les acides fulviques (18-20%) quelles que soient les doses de traitement (Figures 4-6.b et d). En particulier, l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (ud) est plus réactif vis-à-vis des AH. Cependant, la simple analyse des matrices MEE ne permet pas de distinguer une sélectivité particulière entre tous les réactifs à base de chitosan et des analyses complémentaires ont été mises en place dans les sous-parties suivantes. Les principales conclusions tirées de ces essais sont présentées en fin de sous-partie, dans la Figure 4-16.

En résumé :

Tableau 4-4. Principales informations de la sous-partie 1.3.a.i

<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Doses optimales : 10-20 mg/L AH/AF : 60-77% abattement
<b>MMT</b>	Peu réactive : 0-10 % toutes doses
<b>Réactifs à base de chitosan</b>	Abattements AH (30-35%) > AF (18-20%) Hybride MMT/CS plus performant que CS/MMT

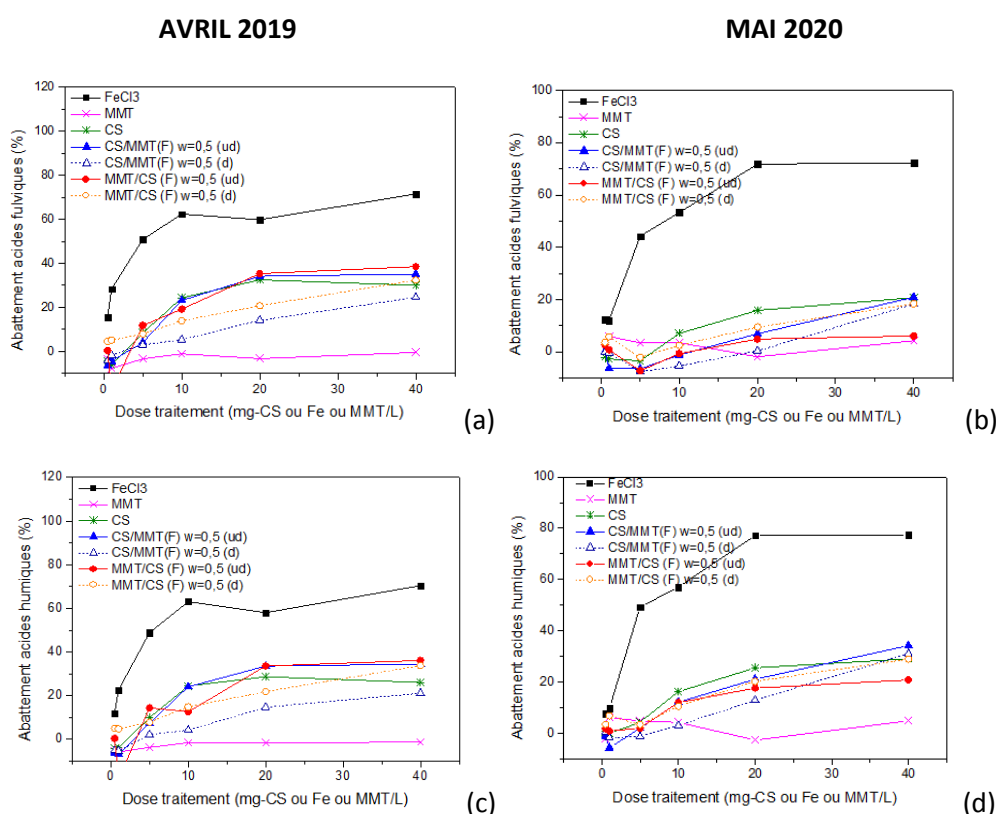


Figure 4-6. Abattements des marqueurs de fluorescence de type (a et b) acides fulviques et (c et d) acides humiques pour les campagnes de prélèvements de 2019 et 2020 (coefficient de variation sur la mesure : 3% acides fulviques, 5% acides humiques)

Pour approfondir les résultats à partir des marqueurs de fluorescence 3D (Partie 4.1.3.b.i), les matrices MEE obtenues en Annexe 4-2 et 4-3 pour les campagnes de prélèvement de la Vienne en Avril 2019 et Mai 2020 ont été décomposées par le modèle mathématique PARAFAC en décomposant les signaux pour distinguer les différents pics de la MOD (Ma *et al*, 2018 ; Sanchez *et al*, 2014 ; Bagthoth, 2011). Pour chaque campagne, un modèle est obtenu par l'algorithme mathématique, issu des données de 46 échantillons (7 réactifs, 6 doses de traitements entre 0,5-40 mg-CS ou Fe ou MMT/L et 4 échantillons d'eau brute) et permet d'expliquer 99,7% des variations mesurées sur les matrices MEE pour la campagne de 2019 et 99,3% des variations pour la campagne de 2020. Ainsi, le modèle PARAFAC propose une décomposition des matrices MEE en trois composantes représentées sur la Figure 4-7 : les composantes 1 et 2 englobent des fluorophores de type acides humiques et acides fulviques situés dans des gammes de longueurs d'onde d'émission différentes (400-550 nm pour la composante 1, 350-450 nm pour la composante 2) tandis que la composante 3 correspond aux protéines et sous-produits microbiens (300-400 nm en longueurs d'onde d'émission). Les variables  $\lambda$  sont directement proportionnelles à l'abondance des fluorophores des composantes du modèle dans l'échantillon. Les abattements de chacune des composantes des MOD sont ainsi calculés à partir des coefficients  $\lambda$  (Stedmon *et al*, 2008). Les graphiques des Figures 4-8 et 4-9 regroupent les abattements des 3 composantes en fonction des réactifs et de la dose de traitement (0,5-40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) utilisés lors des jar-tests pour la clarification de l'eau de la Vienne d'Avril 2019 (Figure 4-8) et Mai 2020 (Figure 4-9).

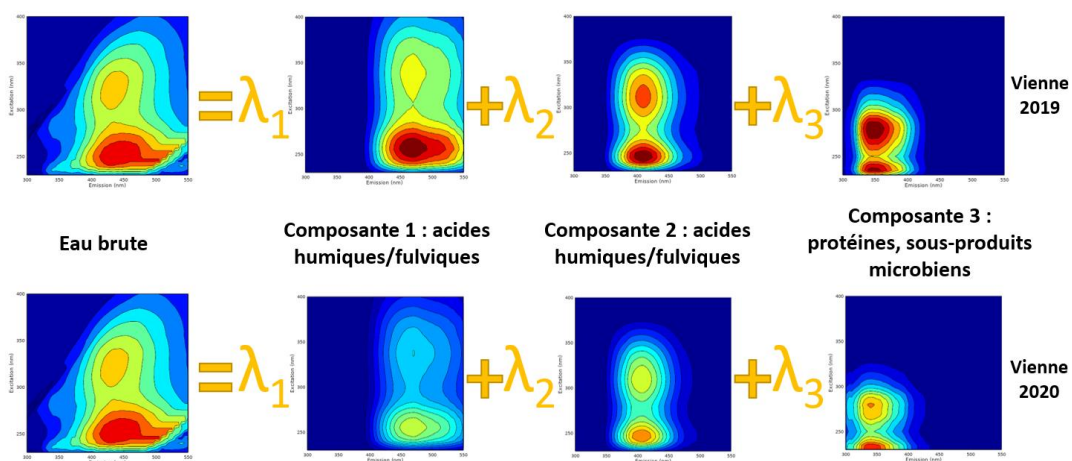


Figure 4-7. Décomposition de la MEE de l'eau de la Vienne (2019 et 2020) selon le modèle PARAFAC en trois composantes

Pour les Figures 4-8 et 4-9, les colonnes de gauche regroupent les graphiques qui mettent en comparaison les trois réactifs de référence :  $\text{FeCl}_3$ , CS et MMT. Pour les composantes 1 et 2, la même tendance est observée pour les deux campagnes : le chlorure ferrique est le réactif le plus efficace avec un palier de 60-80% d'abattement au-delà de 10 mg-Fe/L tandis que le CS atteint un palier entre 20-40% au-delà de 10 mg-CS/L et que la MMT est très peu réactive (5-10% d'abattement) (Figures 4-8.a et c, 4-9.a et c). Il est observé que les composés de type acides humiques/fulviques de la composante 1 sont mieux éliminés par  $\text{FeCl}_3$  (70-80%), CS ( $\approx$ 40%) et MMT ( $\approx$ 10%) que les composés de type acides humiques/fulviques de la composante 2 (50-70% pour  $\text{FeCl}_3$ , 20-30% pour CS et 0-10% pour MMT). Ces

résultats sont en accord avec les graphiques de la Figure 4-6 et confortent le modèle établi avec l'algorithme PARAFAC. En revanche, le modèle permet de constater que  $\text{FeCl}_3$  élimine difficilement les composés de la composante 3 (Figures 4-8.e et 4-9.e). Ainsi, pour la campagne d'Avril 2019 (Figure 4-8),  $\text{FeCl}_3$  a une réactivité similaire au chitosan et à l'argile (20-30% d'abattement des composés type protéines/sous-produits microbiens) et ces résultats sont en accord avec les observations menées dans une filière de traitement d'eau potable par Sanchez *et al.* (2013) en s'appuyant sur le modèle PARAFAC (28-37% d'abattement avec le chlorure ferrique pour une eau de lac, COD : 5,7 mg-C/L). Le chlorure ferrique présente donc une meilleure affinité avec les composés de type acides humiques et fulviques et se révèle peu efficace sur les protéines et les sous-produits microbiens.

Les graphiques des colonnes de droite des Figures 4-8 et 4-9 établissent une comparaison entre les réactifs à base de chitosan. Dans le cas de la campagne d'Avril 2019 (Figure 4-8), comme observé en Parties 4.1.2 et 4.1.3.b.i, les hybrides séchés nécessitent des doses de traitement plus élevées pour atteindre les niveaux de réactivité du CS et des hybrides non séchés. Les réactifs à base de chitosan, et notamment les hybrides non séchés, éliminent mieux les marqueurs types acides humiques et fulviques qui fluorescent entre 400-550nm (composante 1, jusqu'à 50%) que ceux qui fluorescent entre 350-450nm (composante 2, jusqu'à 30%) tandis qu'il y a peu de différence de sélectivité pour les hybrides séchés. Pour les composés de la composante 3, les hybrides et le chitosan ont des abattements similaires autour de 20%. Dans le cas de la campagne de Mai 2020, les réactifs à base de chitosan se distinguent peu entre eux (Figure 4-9). Il peut être noté que, comme pour la campagne d'Avril 2019, ce sont les composés de la composante 1 qui sont préférentiellement éliminés par les réactifs à base de chitosan (jusqu'à 50%), suivis de ceux de la composante 2 (jusqu'à 20%). En revanche, le CS et les hybrides sont inactifs vis-à-vis de la composante 3 (Figure 4-9.f). Les résultats de cette campagne confirment que le chlorure ferrique est le réactif le plus performant pour éliminer les composés de type acides humiques et acides fulviques (jusqu'à 70-85% ; Figure 4-9.a et c) mais ce réactif s'avère très peu efficace sur les composés de type sous-produits microbiens (Figure 4-9.e)



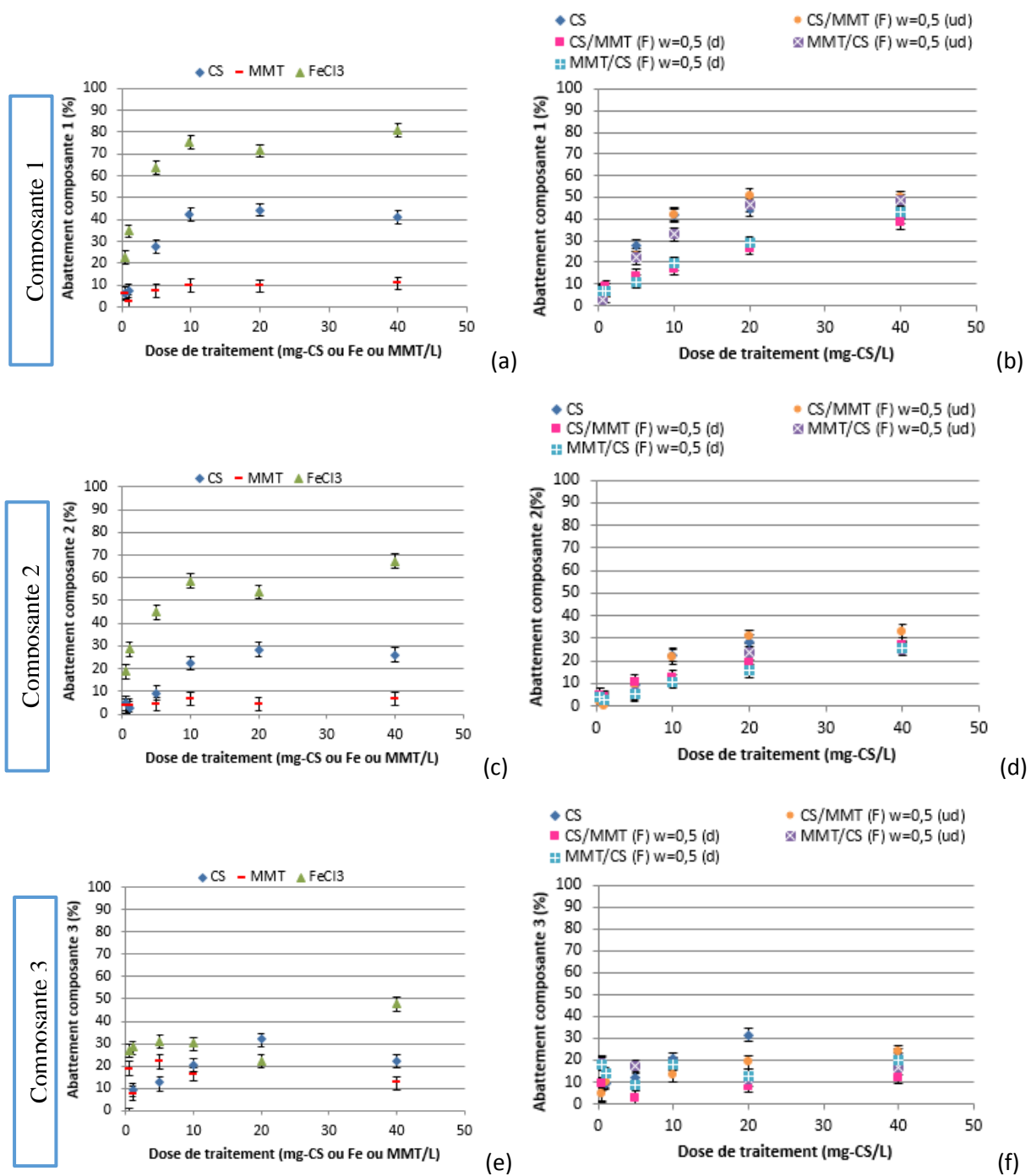


Figure 4-8. Abattement des trois composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Vienne Avril 2019)



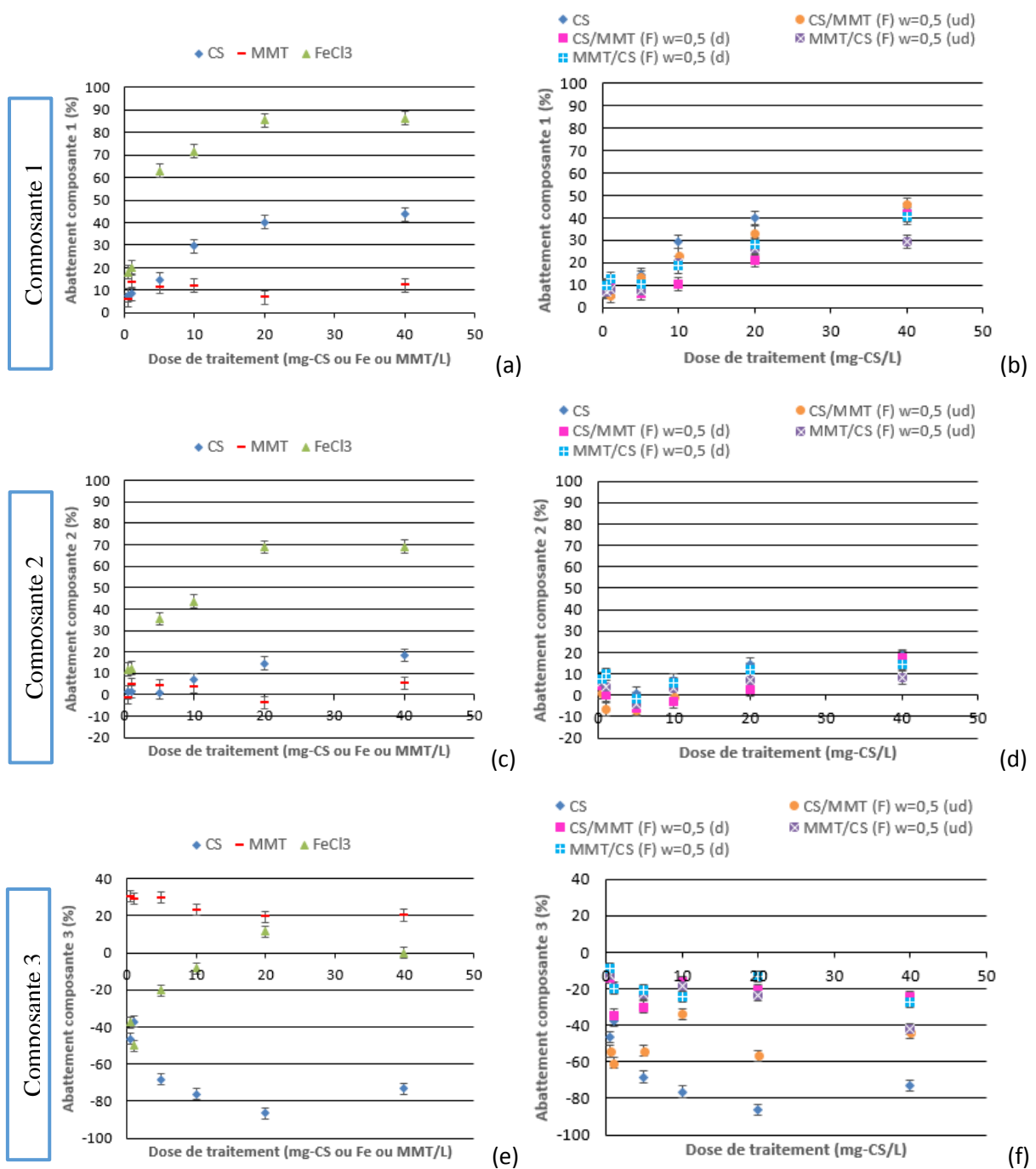


Figure 4-9. Abatement des trois composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Mai 2020)

Le modèle PARAFAC a ainsi permis de mettre en avant quelques distinctions entre les différents réactifs, notamment liées au procédé de séchage pour la campagne de 2019. En revanche, l'ordre d'ajout des composés au moment de la préparation des hybrides ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité des réactifs.

L'ensemble des conclusions tirées de ces essais est présenté dans le Tableau 4-5 et en fin de sous-partie dans la Figure 4-16.

En résumé :

Tableau 4-5. Principales informations de la sous-partie 1.3.a.ii

	<b>C1 et C2 (marqueurs AF/AH)</b>	<b>C3 (marqueurs Prot/SPM)</b>
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Abattements 60-80% pour 10-20 mg/L	20-30% toutes doses
<b>CS</b>	20-40% toutes doses	20-30% toutes doses
<b>MMT</b>	5-10% toutes doses	20-30% toutes doses
<b>Hybrides non séchés</b>	30-50% (40 mg/L)	≈20% (40 mg/L)
<b>Hybrides séchés</b>	≈30% (40 mg/L)	≈20% (40 mg/L)

IV.3.b) Fractionnement des MOD dans les eaux traitées et détermination de la sélectivité des coagulants-floculants par spectroscopie de fluorescence 3D (Campagne Mai 2020)

Dans la sous-partie 1.3.a, les analyses par spectroscopie de fluorescence 3D ont été effectuées sur les eaux traitées et filtrées après clarification. Pour obtenir davantage d'informations sur la sélectivité des coagulants-floculants au cours du traitement, une deuxième méthode a été mise en place et est présentée sous forme de schéma dans l'Annexe 4-4. Les MOD de l'eau brute et des eaux traitées ont tout d'abord été fractionnées sur deux résines commerciales afin d'opérer une séparation des composés constitutifs de la MOD en fonction de leur caractère hydrophobe (Partie 2.V.4). Pour cela, la solution considérée (eau brute ou eau traitée filtrée), initialement à pH=5,5, a été abaissée à un pH=2 et les acides humiques précipités ont ensuite été retenus sur un filtre Millipore® 0,45 µm. La résine DAX-8 retient les composés de la fraction hydrophobe (HPO) et la résine XAD-4 les composés transphiliques (TPH) (Annexe 4-4 et méthode en Partie 2.III.4.c). Les composés hydrophiles (HPI) sont contenus dans le filtrat final en sortie de la résine XAD-4. Pour cette étude, seule la campagne de prélèvement de Mai 2020 a été considérée car c'est la plus chargée en MON (Tableau 4-1). L'ensemble des filtrats récupérés en sortie de chacune des résines a ensuite été analysé par spectroscopie de fluorescence 3D afin d'estimer, par différence des MEE obtenues, les propriétés de fluorescence des fractions de MOD (Annexe 4-5).

Pour connaître la composition de l'eau brute de la Vienne, deux marqueurs de fluorescence ont été choisis sur les matrices MEE car ils ont les intensités les plus élevées : les acides fulviques (AF) et les acides humiques (AH). Leurs indices de fluorescence ont été calculés selon l'Equation 4-1 de l'Annexe 4-2 dans l'eau brute à pH=5,5, dans l'échantillon acidifié et filtré avant fractionnement et dans les filtrats en sortie de résines (Tableau 4-6).

Tableau 4-6. Indices de fluorescence des marqueurs AH et AF des matrices MEE des divers échantillons obtenus au cours du fractionnement de l'eau brute de la Vienne (Mai 2020)

	<b>Eau brute pH 5,5</b>	<b>Av frac (pH=2, filtré)</b>	<b>Filtrat DAX-8</b>	<b>Filtrat XAD-4</b>
<b>Indice fluo AF</b>	8,30E+06	6,31E+06	2,21E+06	6,34E+05
<b>Indice fluo AH</b>	7,09E+06	5,35E+06	2,32E+06	6,66E+05

En s'appuyant sur les indices de fluorescence obtenus (Tableau 4-6), la composition de la Vienne a pu être déterminée (Tableau 4-7). Il apparaît que l'eau brute contient principalement des MOD hydrophobes (environ 70%). Cette répartition des MOD est caractéristique de la plupart des eaux naturelles : Garcia *et al.* (2012) ont estimé que deux eaux naturelles du Nicaragua (Fonseca River et Nacaragua Lake) contiennent 65-72% de composés hydrophobes et peu de composés hydrophiles (28-35%), une répartition également observée par Chen *et al.* (2007) (HPO : 74%, HPI : 13%).

Tableau 4-7. Composition de l'eau brute de la Vienne (Mai 2020) (spectroscopie de fluorescence 3D)

	AH précipités	HPO	TPH	HPI
<b>Marqueur AF</b>	24%	49%	19%	8%
<b>Marqueur AH</b>	25%	43%	23%	9%

Les mêmes méthodes de fractionnement et d'analyse ont été appliquées aux eaux traitées avec FeCl<sub>3</sub>, MMT, CS et les hybrides sélectionnés (dose de traitement : à 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L). A partir des MEE obtenues lors des expériences (eaux acidifiées avant fractionnement, filtrat résine DAX-8 et filtrat résine XAD-4), les MEE des fractions HPO et TPH de la MOD ont été obtenues selon le schéma présenté en Annexe 4-4 par soustraction des matrices. L'ensemble des MEE de chaque fraction de la MOD pour l'eau brute de la Vienne (Mai 2020) et les eaux traitées est présenté en Annexe 4-5. Sur ces matrices, trois marqueurs de fluorescence ont été choisis et leurs indices de fluorescence calculés : les acides fulviques (AF), les acides humiques (AH) et les sous-produits microbiens (SPM) (Tableau 4-8 et Equation 4-1 de l'Annexe 4-2).

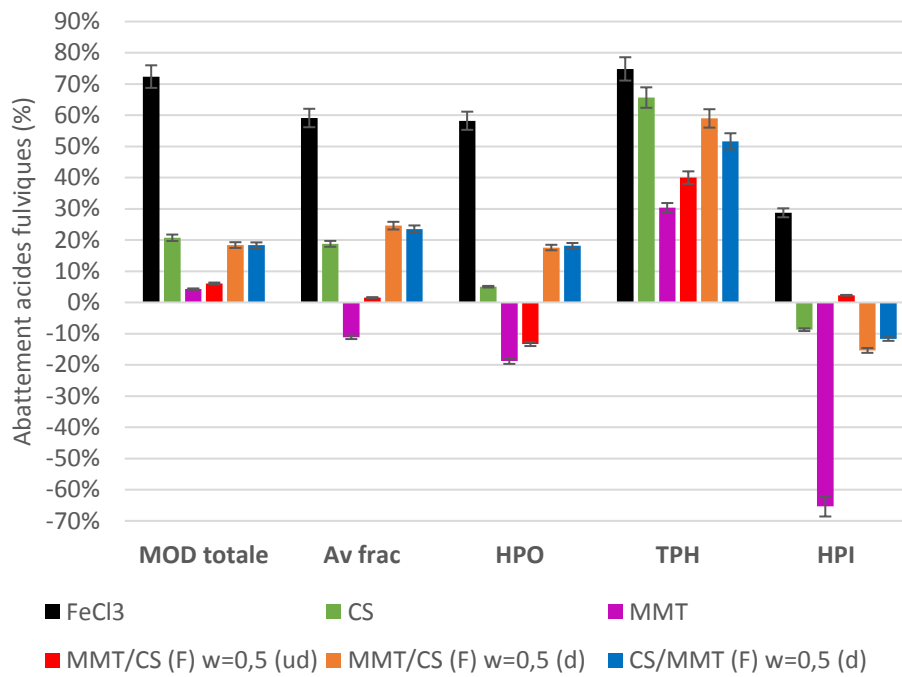
Tableau 4-8. Indices de fluorescence des marqueurs de la MOD dans l'eau brute de la Vienne (Mai 2020)

		<b>AF</b> (Excitation : 250 nm Emission : 380-475 nm)	<b>AH</b> (Excitation : 325 nm Emission : 380-500 nm)	<b>SPM</b> (Excitation : 325 nm Emission : 360-420 nm)
		Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )	Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )	Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )
<b>Vienne brute</b>	MOD totale	8,30	7,09	
	Av frac	6,31	5,35	
	HPO	4,10	3,03	
	TPH	1,58	1,66	
	HPI	0,63		0,61

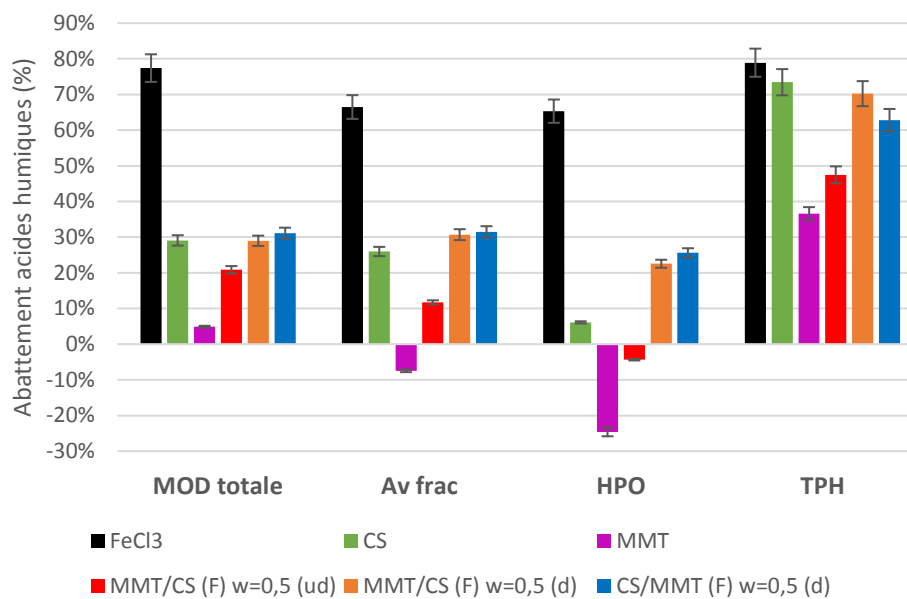
Erreur sur la mesure : ± 5% (estimé expérimentalement).

(Notes : La MOD totale correspond à la MOD après clarification en jar-test (pH=5,5) et est également présentée en Figure 4-6. La fraction « av frac » correspond aux acides humiques précipités lors de la diminution de pH de 5,5 à 2,0 et éliminés par filtration avant fractionnement sur résine.)

Pour chaque réactif, les abattements des marqueurs de fluorescence pour chaque fraction des MOD par rapport à l'eau brute sont présentés dans la Figure 4-10. Ces résultats sont également présents dans le tableau de l'Annexe 4-6 avec les indices de fluorescence obtenus à partir des MEE.



(a)



(b)

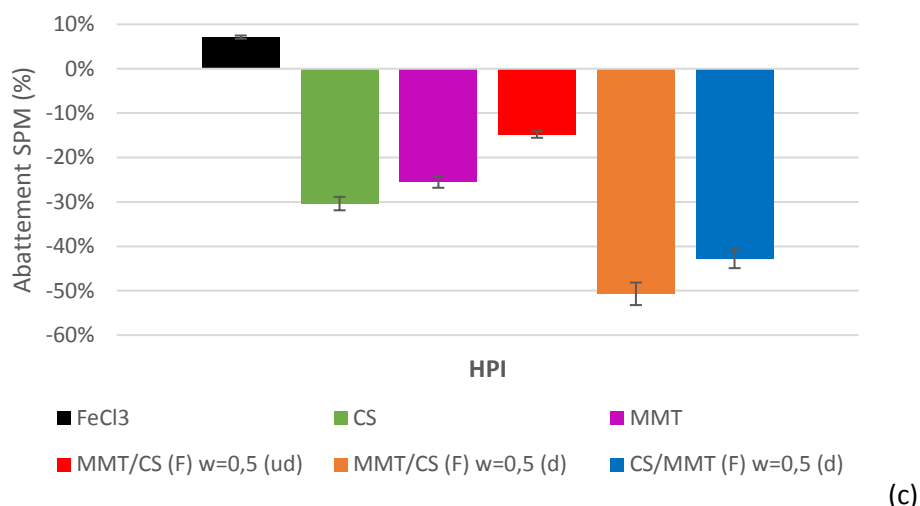


Figure 4-10. Pour les différents réactifs, abattements des marqueurs de fluorescence des composés de type (a) acides fulviques AF, (b) acides humiques AH et (c) sous-produits microbiens SPM en fonction des différentes fractions de MOD (dose de traitement : 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L)

La référence industrielle, FeCl<sub>3</sub>, élimine préférentiellement les marqueurs de fluorescence AH et AF présents au sein de la fraction TPH (75-79%), puis ceux de la fraction HPO et des acides humiques précipités (58-66%), l'abattement des marqueurs de type AH (Figure 4-10.b) étant légèrement supérieur à celui des AF (Figure 4-10.a). Plusieurs études sur des eaux naturelles, compilées par Bolto *et al.* (2004), ont également démontré que les sels métalliques éliminent majoritairement les composés des fractions hydrophobes et transphiliques, les pourcentages d'abattement étant dépendants des qualités des eaux brutes. En revanche, il élimine difficilement les composés de la fraction HPI, notamment les marqueurs de type SPM (Sharp *et al.*, 2006b ; Fearing *et al.*, 2004), ce qui est également observé sur la Figure 4-10.c. Le traitement de l'eau brute par FeCl<sub>3</sub> abat donc préférentiellement des composés hydrophobes et aromatiques, en accord avec les observations menées en Partie 4.1.3.b.iii. Le CS est également efficace sur les marqueurs de fluorescence AH et AF présents au sein de la fraction TPH (66-73%) mais est beaucoup moins réactif que FeCl<sub>3</sub> sur ceux des autres fractions (5-6% HPO, 19-26% acides humiques précipités). Comme pour FeCl<sub>3</sub>, les marqueurs de type AH sont légèrement mieux éliminés lors du traitement que les marqueurs de type AF. Par ailleurs, les abattements des marqueurs AF et SPM de la fraction HPI sont négatifs, ce qui indique que cette fraction a été enrichie lors du traitement (Figure 4-10.a et c). En effet, après traitement par le CS, les eaux traitées contiennent du chitosan dissous résiduel (Partie 3 et Partie 4.1.2), qui présente une légère fluorescence dans les zones SPM et AF (la MEE et les indices de fluorescence du chitosan à 50 mg-CS/L sont présentés en Annexe 4-5). Le polymère dissous peut ainsi interférer avec les indices de fluorescences des marqueurs AF et SPM des MOD lorsque ceux-ci sont de faibles intensités comme dans les fractions HPI. Lors de fractionnements sur des résines d'eaux traitées par le chitosan, Fabris *et al.* (2010) ont également constaté sur la base de mesures du COD que la fraction hydrophile s'était enrichie, après traitement par le CS, en composés organiques car elle présentait des valeurs de COD bien supérieures à celle de la même fraction dans l'eau brute. Les auteurs ont alors conclu à la présence de CS résiduel dissous au sein de la fraction HPI. Par ailleurs, un test complémentaire réalisé dans le cadre de cette thèse (non présenté) par fractionnement sur résines XAD d'une solution de chitosan à

10mg-CS/L a permis de montrer que la totalité du polymère est retrouvé dans le filtrat de la résine XAD-4, confirmant que le polymère résiduel dissous enrichit bien cette fraction. L'affinité du CS pour les composés hydrophobes confirme donc l'étude menée par Garcia *et al.* (2012). L'hybride non séché, MMT/CS (F) w=0,5 (ud), présente les mêmes tendances que le CS : la fraction HPO est réfractaire au traitement tandis que la fraction TPH est la mieux éliminée (40-47%) ; cependant, cet hybride est moins performant que le CS dans l'abattement des différents marqueurs dans toutes les fractions de la MOD. En revanche, les hybrides séchés sont réactifs vis-à-vis des composés de la fraction HPO, avec une sélectivité plus marquée pour les marqueurs de type AH (23-26%). Les hybrides séchés sont également plus performants que le CS et l'hybride non séché dans l'abattement des composés de la fraction des acides humiques précipités (23-31%). La fraction la mieux abattue par les hybrides séchés reste cependant la fraction TPH (52-70%).

En résumé :

Tableau 4-9. Principales informations de la sous-partie I.3.b

	<b>HPO</b>	<b>TPH</b>	<b>HPI</b>
<b>Eaux brutes</b>	70%	≈20%	≈9%
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	AH/AF : 58-66% éliminés Abattements AH > AF	75-79% éliminés	SPM : 7% Faible réactivité
<b>MMT</b>	Très peu réactive	Très peu réactive	Très peu réactive
<b>CS</b>	AF/AH : 5-6% très peu réactif Ac. Hum. précipités : 19-26% AH > AF	66-73%	Abattements négatifs → enrichissement en CS libre dissous
<b>Hybrides non séchés</b>	Fraction réfractaire au traitement	40-47%	Enrichissement en CS libre dissous
<b>Hybrides séchés</b>	AH/AF : 23-26% AH > AF Ac. Hum. précipités : 23-31%	52-70%	Enrichissement en CS libre dissous

#### IV.3.c) Détermination de la sélectivité des réactifs par chromatographie à exclusion stérique (SEC)

Dans cette fin de sous-partie, une troisième technique analytique a été utilisée pour apporter des informations complémentaires sur la caractérisation des MOD éliminées lors du procédé de clarification. La SEC a ainsi permis de distinguer les composés constitutifs des MOD en fonction de leurs poids moléculaires, de leur aromaticité (détecteur UV), de leurs marqueurs de fluorescence (détecteur Fluo 3D ; couples d'excitation/émission suivis : 235/350nm, 280/350nm, 250/440nm et 325/425nm) et de leur teneur en carbone organique (détecteur COD).

Les échantillons analysés sont les eaux brutes et les eaux traitées qui ont été préalablement filtrés sur membrane (0,45 µm). Cet appareillage, destiné à caractériser les MON, a été développé au laboratoire sur la base du principe déjà commercialisé de la LC-OCD de Huber *et al.* (2011), mais se distingue par

sa capacité à suivre la fluorescence de l'échantillon et non pas l'azote total. Il permet de physiquement séparer et quantifier les MOD contenues dans les eaux traitées en fonction de leurs poids moléculaires et/ou charges électriques (Partie 2.V.3.c). Ensuite, deux approches ont été utilisées pour étudier la sélectivité des différents réactifs :

- La première approche (I.3.c.ii) a consisté en une approche globale par intégration de l'intégralité des chromatogrammes afin de caractériser l'efficacité des réactifs sur les grandes "familles" de composés suivies au travers des différentes longueurs d'onde mesurées, ce qui permet une comparaison avec les autres paramètres déjà présenté dans les parties précédentes.
- La seconde approche (I.3.c.iii) met en œuvre un algorithme de déconvolution qui permet d'étudier spécifiquement le comportement de certains composés identifiés au sein de chaque grande "famille" et de quantifier son abattement (méthode en Partie 2.III.4.b). Par la suite, une comparaison des chromatogrammes obtenus à deux doses de traitement (faible et optimale), pour chaque réactif, a permis d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes mis en jeu

#### IV.3.c.i. Caractérisation des eaux brutes

Les Figures 4-11.a et b présentent la superposition des signaux en UV et fluorescence obtenus lors des analyses de l'eau brute par chromatographie à exclusion stérique sur les deux campagnes menées sur la Vienne, respectivement en 2019 et 2020. Les temps d'élution des MON varient dans les deux cas entre 16,5 et 45 min. Après cet intervalle de temps, le signal devient difficilement discernable du bruit de fond. Les chromatogrammes obtenus présentent des similitudes, avec une distribution globale des composés selon 4 pics principaux. Par analogie avec la terminologie utilisée par Huber *et al.* (2011) et de l'élution observée des composés organiques, quatre principales fractions sont distinguées au sein des MOD des eaux brutes de la Vienne et se présentent dans un ordre décroissant de poids moléculaires :

- **(1)** les biopolymères et substances humiques (SH) ( $t_r=18-20$  min ; environ 30% du COD de l'eau brute selon les résultats obtenus avec l'analyseur de carbone en ligne)
- **(2)** les « building blocks » correspondants à des produits de dégradation des SH ( $t_r=23-24$  min ; environ 30% du COD)
- **(3)** les composés de faibles poids moléculaires à caractère acide ( $t_r=27-29$  min ; 17% du COD)
- **(4)** les composés de faibles poids moléculaires à caractère neutre ( $t_r > 30$  min ; environ 14% du COD) (Figure 4-11.c) (Brezinski *et al.*, 2019 ; Huber *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2010).

Entre 30 et 42 minutes d'élution, l'intensité des signaux est faible et diminue très progressivement tandis que de nombreux épaulements sont discernables (Figures 4-11.a et b). Ceci indique que les composés correspondants possèdent des propriétés similaires, conformément à l'hypothèse communément admise que les MON forment un continuum (Quaranta *et al.*, 2012). Par ailleurs, l'ensemble des signaux des différentes longueurs d'onde suivies présentent ce même schéma et peu de pics et/ou épaulements sont caractéristiques. Ce sont plutôt leurs intensités relatives qui varient et sont spécifiques d'un signal donné (Tableau 4-10). Dans la bibliographie, différentes études ont utilisé

cette technique pour caractériser les MON issues d'eaux naturelles et évaluer leur potentiel d'élimination par différents traitements (Her *et al*, 2003 ; Allpike *et al*, 2005 ; Chow *et al*, 2008 ; Wang *et al*, 2013). En fonction des conditions appliquées, 4 à 8 pics prédominants de poids moléculaires variant de 50 kDa à 300 Da ont été rapportés, en accord avec les résultats de cette étude. En outre, de légères différences entre les deux campagnes sont également observables au niveau de la résolution (temps de rétention : 19,3 à 20,3 min) qui est meilleure en 2019, probablement du fait d'une teneur en COD plus faible, les pics étant co-élués en 2020.

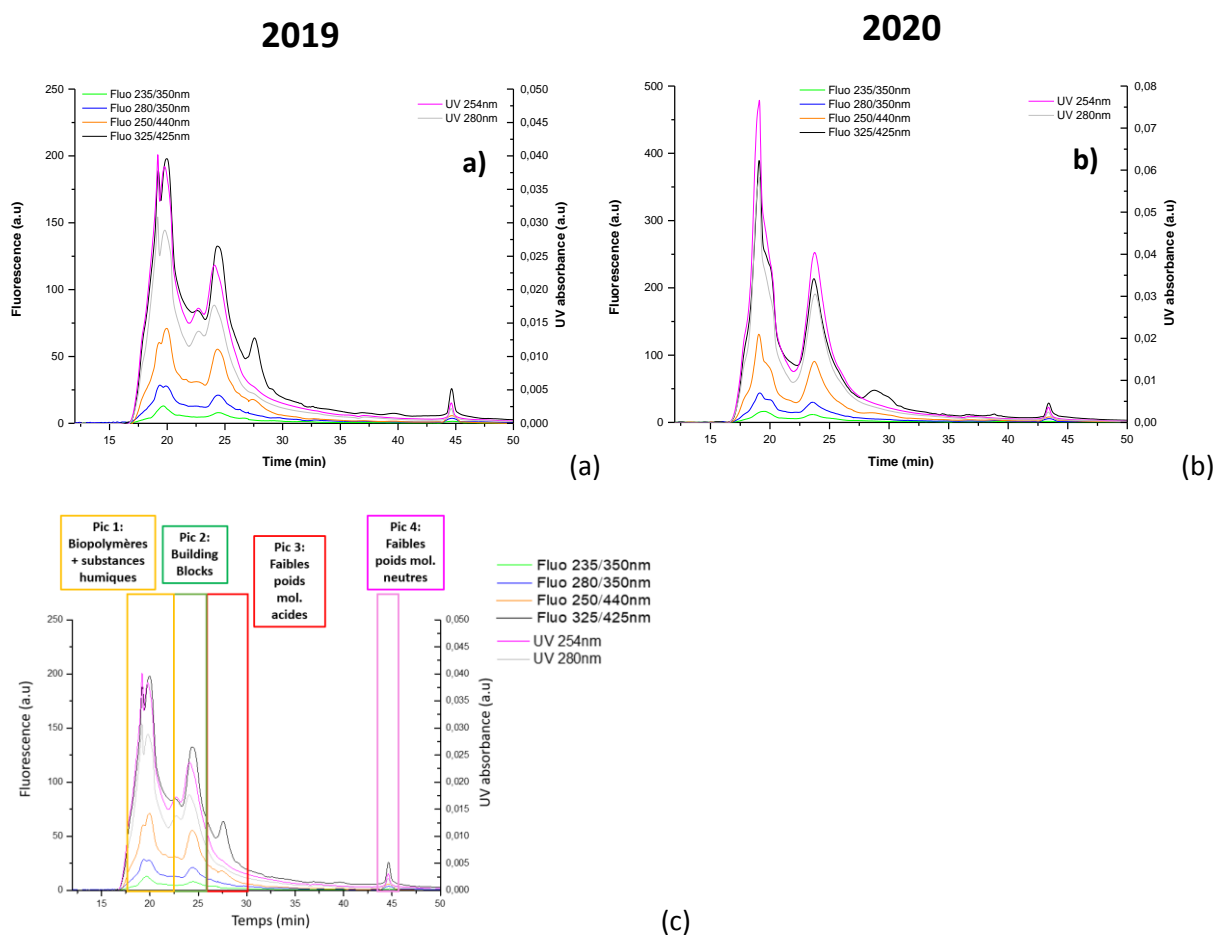


Figure 4-11. Chromatogrammes obtenus par exclusion stérique sur les eaux brutes de la Vienne lors des campagnes 2019 (a) et 2020 (b), (c) détermination des 4 principales fractions de composés (chromatogrammes du graphique (a)).

Par ailleurs, pour apprécier les différences qualitatives dans la composition et les propriétés des MON entre les différentes campagnes réalisées, 7 ratios ont été calculés (Tableau 4-10) à partir de l'intégration complète (méthode des trapèzes) des signaux de chromatographie et du COD (oxydation thermique) des échantillons correspondants. Le travail d'identification et de quantification des composés éliminés au sein de chaque chromatogramme obtenu a été réalisé à partir du suivi de deux longueurs d'onde en UV (254nm et 280nm) ainsi que quatre couples d'excitation émission de fluorescence aux longueurs d'onde : 235/350nm (marqueurs de type protéiques), 280/350nm (marqueurs de sous-produits d'activité bactérienne SPM), 250/440nm (marqueur de type acides fulviques AF) et 325/425nm (marqueurs de types acides humiques AH).



Bien que le COD de l'eau brute soit plus important (+33%) en 2020 comparativement à 2019, les différents ratios calculés ne sont pas significativement différents (moins de 5% de variation) sauf pour le ratio Fluo 250/440nm sur COD qui a augmenté de 15%. L'augmentation de ce dernier indique donc une contribution légèrement plus importante des composés fulviques en 2020. D'un point de vue général, la relative constance de ces ratios implique que la nature et les propriétés des MON sont caractéristiques d'une ressource donnée, hors régime hydrologique et état écologique exceptionnels (forte crue, étiage important, prolifération algale) qui peuvent provoquer des variations importantes (Jaffé *et al*, 2008 ; Hong *et al*, 2012). En effet, les prélèvements ayant été réalisés à la même saison (Avril-Mai), l'impact de ce paramètre n'est pas visible. Les variations observées sont alors plutôt quantitatives. Pour les eaux de la Vienne, les ratios Fluo 250/440nm sur COD et Fluo 325/425nm sur COD sont les plus élevés, en accord avec le caractère humique des MON déjà mis en évidence par les autres analyses effectuées lors de cette étude (fluorescence 3D, fractionnement sur résines XAD, SUVA). Cette observation est également cohérente avec les données bibliographiques concernant ce type de milieu aquatique (Bierozza *et al*, 2009 ; Gone *et al*, 2009).

Tableau 4-10 : caractérisation des MON dans les eaux brutes de la Vienne sur les campagnes 2019 et 2020 par différents ratios UV/COD ou Fluorescence/COD

Ratios	COD (mg-C/L)	$\frac{UV\ 280nm}{UV\ 254nm}$	$\frac{UV\ 254nm}{COD}$	$\frac{UV\ 280nm}{COD}$	$\frac{Fluo\ 235/350}{COD}$ (protéique)	$\frac{Fluo\ 280/350}{COD}$ (SPM)	$\frac{Fluo\ 250/440}{COD}$ (Ac. Fulv)	$\frac{Fluo\ 325/425}{COD}$ (Ac. Hum.)
Vienne 2019	3,9	0,76	0,0578	0,0440	20	53	106	328
Vienne 2020	5,2	0,77	0,0566	0,0436	20	50	122	339

Afin de proposer une interprétation plus poussée des données obtenues, une analyse des chromatogrammes a été réalisée à l'aide d'un algorithme (lissage par l'algorithme Savitzky-Golay, identification des pics/épaulements puis application d'un modèle gaussien) permettant d'identifier les pics et épaulements présents, ainsi que d'en estimer l'aire correspondante en vue d'obtenir des informations semi-quantitatives (Partie 2.III.4.b.ii). Le Tableau 4-11 synthétise les résultats obtenus pour les campagnes 2019 et 2020 sur la Vienne et présente l'occurrence des principaux pics/épaulements mis en évidence ainsi que leur abondance relative. Un nombre élevé de pics/épaulements identifiés reflète une bonne qualité de séparation et une diversité importante des composés en présence, qui sont autant d'outils pour sonder la sélectivité et les performances des différents réactifs utilisés. Ainsi, les signaux obtenus dans l'UV sont les plus riches tandis que ceux de la fluorescence 250/440 nm sont les plus pauvres. A l'exception de 3 pics ( $t_r = 20,9 ; 24,6 ; 35,6$  min), l'immense majorité des principaux pics/épaulements mis en évidence sont présents lors des deux campagnes et représentent entre 63 et 87% de l'aire totale identifiée. Seule l'abondance relative de ces pics varie d'un signal à l'autre et selon les campagnes. Cependant, les variations observées entre signaux d'une même campagne restent très limitées (<5%) en 2019, tandis qu'elles sont bien plus prononcées en 2020 (15%). Cette différence entre les deux campagnes pourrait s'expliquer soit par des caractéristiques des MON différentes, soit par la plus faible résolution observée en 2020 qui tendrait à faire augmenter "artificiellement" l'abondance de certains pics tandis que les pics recherchés à leur voisinage proche n'ont pas pu être identifiés par l'algorithme (co-élution).

Tableau 4-11. Occurrence et abondance relative (incertitude  $\pm 5\%$ ) des principaux pics et épaulements identifiés dans les eaux brutes de la Vienne lors des campagnes 2019 et 2020, pour chacune des longueurs d'ondes suivies au cours des analyses par chromatographie à exclusion stérique

Campagne			Vienne 2019						Campagne			Vienne 2020					
Longueurs d'onde			UV 254	UV 280	Fluo 235/350 (prot.)	Fluo 280/350 (SPM)	Fluo 250/440 (AF)	Fluo 325/425 (AH)	Longueurs d'onde			UV 254	UV 280	Fluo 235/350 (prot.)	Fluo 280/350 (SPM)	Fluo 250/440 (AF)	Fluo 325/425 (AH)
Nombre de pics (ou épaulements) identifiés			34	33	15	24	13	21	Nombre de pics (ou épaulements) identifiés			29	34	19	27	18	23
Tr (min)	MW <sup>1</sup> (kDa)		Abondance relative (%) = Aire pic/ $\Sigma$ aires pics identifiés x 100						Tr (min)	MW <sup>1</sup> (kDa)		Abondance relative (%) = Aire pic/ $\Sigma$ aires pics identifiés x 100					
18,7	20,3	4,4	9	8	8	6	nd	8	17,7	23,9	5,7	5	4	1	2	5	5
19,3	18,4	3,8	<b>15</b>	<b>14</b>	nd	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	19,2	18,7	3,9	<b>30</b>	<b>24</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>20</b>	nd
19,9	16,6	3,2	<b>13</b>	<b>8</b>	<b>16</b>	nd	nd	nd	19,8	16,9	3,3	nd	nd	Nd	nd	nd	<b>35</b>
20,3	15,6	2,9	14	15	14	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	20,2	15,9	3,0	<b>11</b>	<b>10</b>	11	<b>9</b>	<b>14</b>	<b>11</b>
-									20,9	14,1	2,5	7	5	Nd	nd	7	nd
21,7	12,4	2,0	8	8	6	6	7	2	21,7	12,4	2,0	10	nd	7	10	<b>4</b>	nd
22,7	10,5	1,6	<b>6</b>	<b>5</b>	5	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	22,4	11,0	1,7	nd	5	7	4	7	6
24,1	8,4	1,1	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	23,9	8,6	1,2	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>9</b>
-									24,6	7,7	1,0	nd	7	Nd	3	6	nd
26,3	5,8	622	4	3	5	<b>5</b>	5	4	26,1	6,0	0,7	4	3	12	13	4	12
27,7	4,6	434	<b>2</b>	<b>2</b>	nd	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	26,85	5,3	0,5	nd	5	Nd	2	nd	3
29,9	3,2	247	1	2	3	<b>3</b>	nd	2	28,9	3,8	0,3	2	1	4	nd	<b>3</b>	<b>3</b>
-									31,2	2,6	<0,2	1	nd	<b>2</b>	1	nd	nd
35,6	1,3	< 0,2	<b>1</b>	nd	nd	1	nd	nd	-								
37,2	1,0	< 0,2	<b>1</b>	<b>1</b>	nd	1	nd	<b>1</b>	37,0	1,0	<0,2	<b>1</b>	<b>1</b>	Nd	1	<b>1</b>	<b>1</b>
44,6	0,3	< 0,2	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	43,7	0,3	<0,2	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
Somme pics d'intérêt			82	74	68	67	67	69	Somme pics d'intérêt			84	78	74	68	83	87

<sup>1</sup>la première valeur est relative à l'étalonnage avec les protéines, la seconde à celui avec les PSS

Les valeurs en **rouge** correspondent aux pics dont les aires sont utilisées pour estimer la sélectivité des différents réactifs (correspondant aux flèches noires sur les Figures en Annexe 4-7)

L'ensemble de ces différents points ainsi que la variabilité analytique sur les temps de rétention inhérente à ce type de mesures rendent complexes et fastidieuses l'analyse et l'interprétation des données obtenues. De plus, pour la suite du travail concernant l'étude de la sélectivité des différents réactifs, seuls certains pics ont été sélectionnés pour chaque signal suivi (en rouge dans le Tableau 4-11). La sélection s'est opérée sur deux critères : une abondance relative significative et une faible variabilité sur les temps de rétention entre les différents réactifs étudiés pour éviter les erreurs d'interprétation.

Les principaux pics sont situés dans la zone 18-20 min, et ce quelle que soit la campagne considérée ou la longueur d'onde du signal suivi. L'abondance relative de ces pics, dont les poids moléculaires sont supérieurs à 2,6 à 14,4 kDa selon l'étalonnage considéré (PSS ou protéines), s'élève à 30-51% en 2019 contre 25-53% en 2020. Ces résultats sont accord avec ceux obtenus par Chow *et al*, (2008), où la fraction équivalente a représenté près de 23 à 65% du signal mesuré (absorbance à 260nm), selon la ressource en eau considérée. Les pourcentages les plus faibles relevés sont toutefois ceux correspondant aux signaux de fluorescence 235/350nm (protéique) et 280/350nm (SPM). Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Her *et al*, (2003), qui ont pu mettre en évidence que les composés de poids moléculaires compris entre 1800 et 250 Da contribuent à la majeure partie du signal mesuré en fluorescence à 278/353nm (marqueurs de types protéiques). Les composés dont les temps de rétention sont compris entre 20 et 30 min (250 Da à 3,2 kDa pour la fourchette basse à 2,6 à 14,4 kDa pour la fourchette haute selon la structure des molécules représentent 24-33% des composés identifiés en 2019 et 26-41% en 2020. Il existe peu de différences dans l'abondance relative de ces composés en fonction du signal considéré. Enfin, environ 5% des composés identifiés présentent des temps de rétention supérieurs à 30min (poids moléculaires indicatifs : inférieurs à 250 Da à 3,2kDa selon l'étalonnage considéré), indépendamment du signal et de la campagne considérés.

En conclusion, la majorité des composés absorbant dans l'UV et présentant des propriétés de fluorescence ont des poids moléculaires supérieurs à 1 kDa ( $t_r=24$ min) sur la base de l'étalonnage réalisé avec les PSS (8 kDa pour les molécules à structures condensées comme les protéines globulaires). Ces résultats sont en accord avec l'ensemble des études précédemment citées utilisant la chromatographie d'exclusion stérique couplée avec un détecteur UV ou de fluorescence (Her *et al*, 2003 ; Allpike *et al*, 2005 ; Chow *et al*, 2008 ; Wang *et al*, 2013).

Ainsi, pour la suite de ce travail, les abattements obtenus par les différents réactifs étudiés sur les signaux UV ou de fluorescence ne pourront donner que des indications vis-à-vis de certains types de composés et ne reflèteront pas exactement la réalité de l'abattement obtenu sur le COD.

En résumé :

Tableau 4-12. Principales informations de la sous-partie I.3.c.i

<b>Eaux brutes</b>	Biopolymères/substances humiques	tr=18-20min ; COD=30% ; UV/Fluo=30-51 % (2019) et 23-53% (2020) Mw=2,6 à 14,4 kDa (selon étalonnage)
	Building blocks	tr=23-24min ; COD=30% UV/Fluo=24-33% (2019) et 26-41% (2020) (avec LMW ac) Mw=2,6-14,4 kDa (selon étalonnage)
	Composés de faibles poids moléculaires acides	tr=27-29min ; COD=17% UV/Fluo=24-33% (2019) et 26-41% (2020) (avec Building blocks) Mw=250 Da-3,2 kDa (selon étalonnage)
	Composés de faibles poids moléculaires neutres	tr> 30min ; COD=14% UV/Fluo= 5% (2019 et 2020) Mw< 250 Da- 3,2 kDa (selon étalonnage)

Par la suite, deux approches complémentaires seront utilisées pour étudier la sélectivité et les performances des différents types de réactifs appliqués pour le traitement, ainsi que pour estimer l'impact de la dose de traitement. Ces approches permettront d'obtenir deux niveaux d'information. En effet, la première approche (I.3.c.ii) consistera à déterminer les abattements globaux sur chaque signal UV/fluorescence par intégration des chromatogrammes complets (méthode des trapèzes) et donc l'affinité des réactifs vis-à-vis de chaque grand type de marqueurs (AH, AF, sous-produits microbiens, ...) sera évaluée.

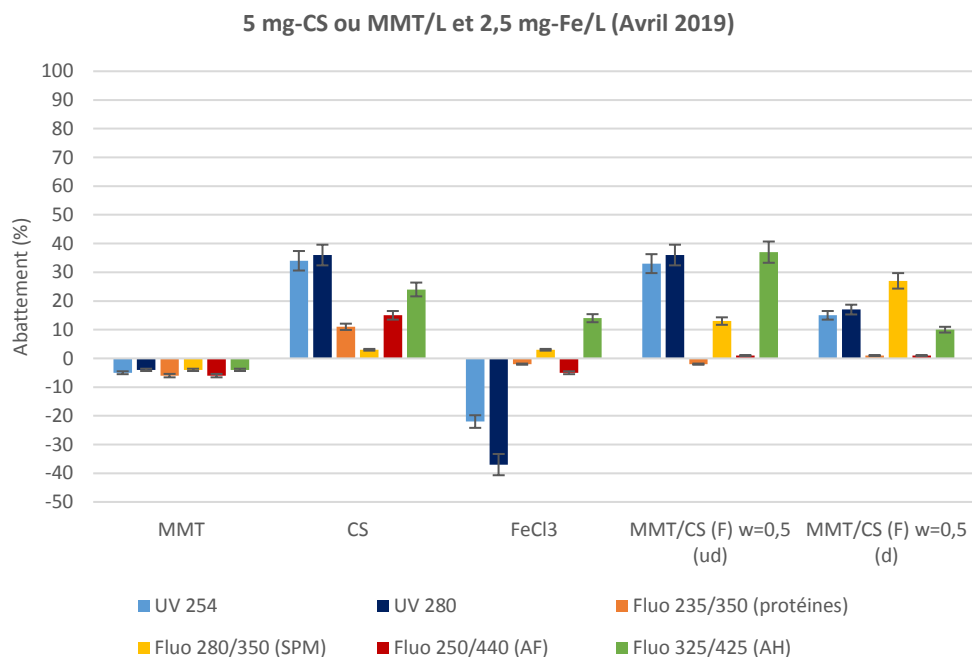
Tandis que la seconde (I.3.c.iii) s'intéressera, pour chaque signal suivi et donc chaque grand type de marqueurs, à identifier quelles "sous-familles" sur la base de leurs poids moléculaires et charges électriques sont les mieux éliminées. Pour cela, les aires des principaux pics observés avant/après traitement, pour chaque signal d'UV ou de fluorescence, seront utilisées pour en calculer les pourcentages d'abattement.

*IV.3.c.ii. Détermination des abattements globaux : étude de la sélectivité de différents réactifs vis-à-vis de chaque signal en UV et fluorescence*

La Figure 4-12 présente les pourcentages d'abattement globaux obtenus par intégration des chromatogrammes complets, pour chaque signal étudié au cours des campagnes 2019 et 2020, après traitement par les différents réactifs à deux doses de traitement (5 et 40 mg/L). Ces pourcentages ont été calculés à partir des chromatogrammes présentés en Figure 4-36 de l'Annexe 4-7.

Quelle que soit la dose de traitement appliquée et le signal considéré, la MMT seule n'a pas d'impact significatif sur l'élimination des MON (0-10%). Le chitosan seul présente de faibles performances sur l'abattement de l'ensemble des marqueurs de fluorescence (3 à 26% en 2019 indépendamment de la dose de traitement), tandis que ses performances sont moyennes mais restent légèrement inférieures (de 5 à 8%) à celles du FeCl<sub>3</sub> à la dose optimale de traitement, sur les deux longueurs d'onde dans l'UV.

Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'analyse des paramètres globaux (UV 254nm, abattement environ 60%) et du calcul des indices de fluorescence (30-40% d'abattement sur les marqueurs AH et AF). Lors de la campagne 2020, des différences significatives ont été observées par rapport à 2019. En effet, des abattements négatifs sont rapportés sur les signaux de fluorescence à 235/350 (Protéines) et 280/350nm (SPM), contrairement à 2019 où ces fluorophores ont tout de même présenté un léger abattement (environ 10%). Ces résultats sont en accord avec les abattements obtenus sur les composantes du modèle PARAFAC, où l'abattement de C3 (composés de type SPM et protéiques) était négatif en 2020 et de l'ordre de 20% en 2019. Ce phénomène est lié à l'observation de l'apparition de deux massifs de pics très importants sur les chromatogrammes correspondants (Annexe 4-7, Figures 4-36.f et h). Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour l'expliquer : soit le chitosan seul (ou libre) a formé des complexes avec certains constituants des MON (protéines et/ou sous-produits microbiens de faibles poids moléculaires) modifiant ainsi leurs propriétés de fluorescence, ce qui a conduit à une intensité de fluorescence plus importante dans les zones considérées, ou alors une proportion importante de chaînes (courtes) de CS ayant de faibles poids moléculaires se retrouve sous forme dissoute libre après traitement, celui-ci ayant tout de même une très faible capacité à fluorescer aux longueurs d'onde en question. A ce stade, les informations globales recueillies ne permettent pas de conclure quant à l'hypothèse la plus probable.



(a)

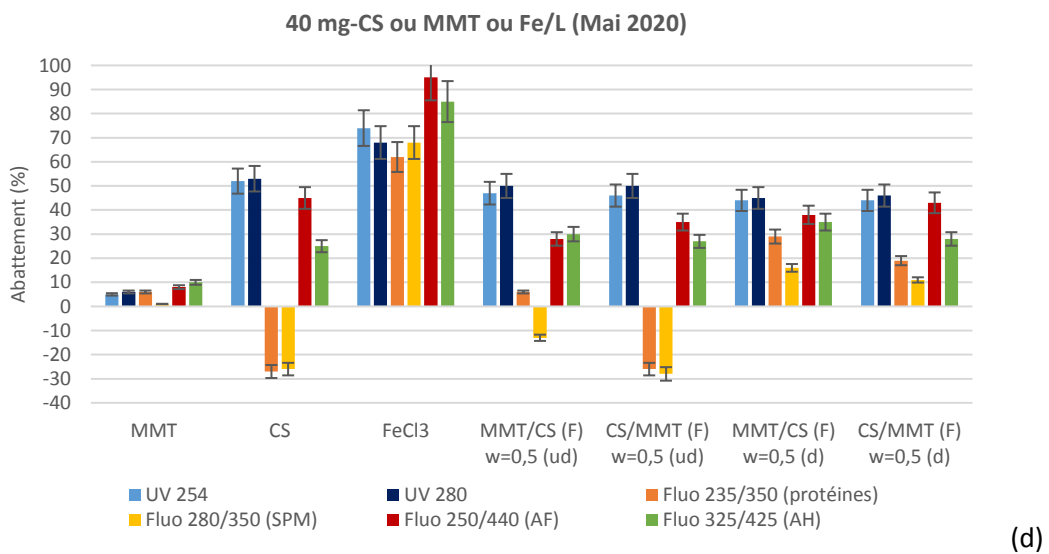
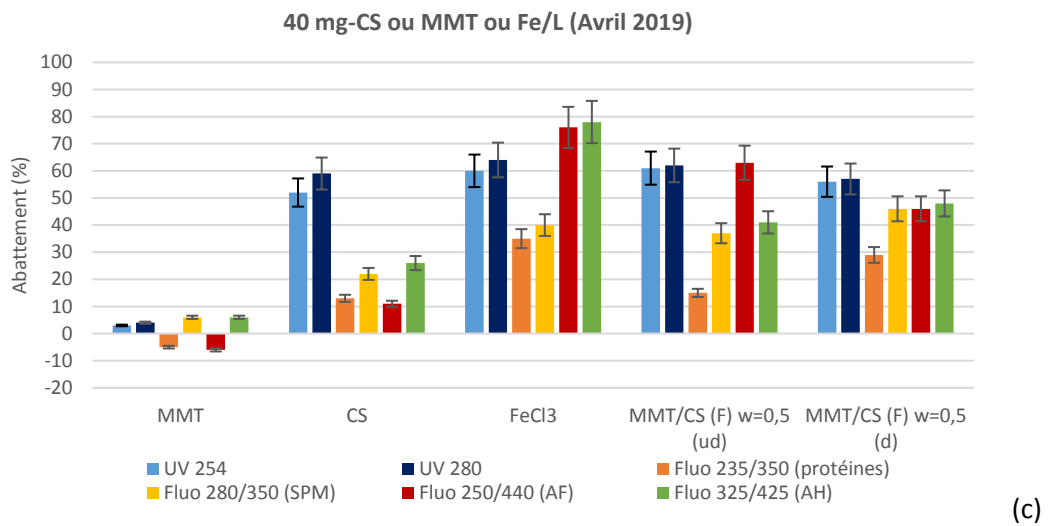
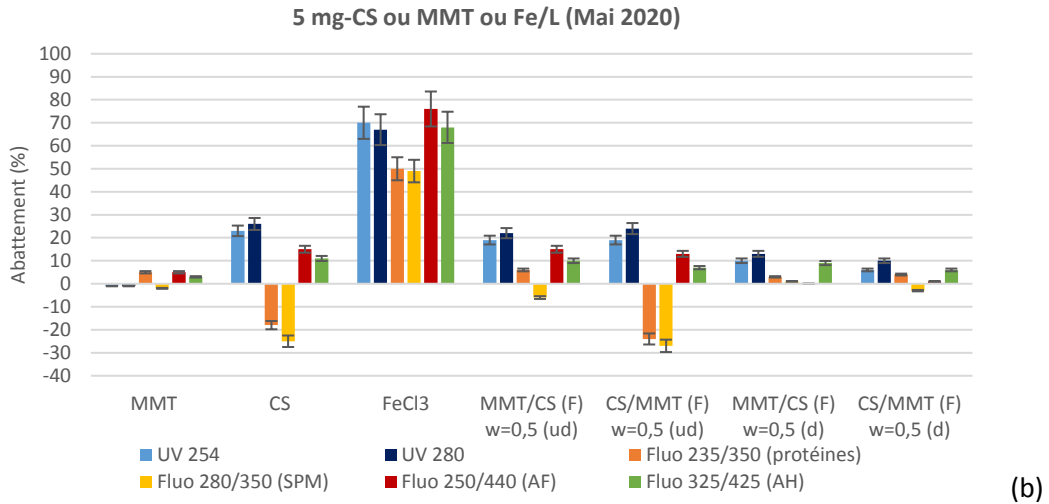


Figure 4-12. Pourcentages d'abattement globaux (intégration de la totalité du chromatogramme par la méthode des trapèzes) sur les différentes longueurs d'ondes suivies en UV et fluorescence, obtenus avec chaque réactif testé, à deux doses de traitement

$\text{FeCl}_3$  est le réactif le plus performant quel que soit le signal suivi et la campagne considérée, confirmant la tendance des résultats obtenus lors de l'analyse des paramètres globaux (UV 254nm : élimination de près de 80%) et des calculs d'indices de fluorescence (60-80% sur les marqueurs AH et AF) ou d'abattement des composantes du modèle PARAFAC (70-80% sur C1 et 50-70% sur C2, de nature humiques et fulviques, et 20-30% sur C3 qui présente un caractère protéique et bactérien). Il est toutefois noté que l'abattement obtenu par l'analyse des chromatogrammes aux longueurs d'onde correspondantes aux marqueurs protéiques et sous-produits microbiens (environ 60%) sont nettement supérieurs aux résultats issus des indices de fluorescence ou de PARAFAC (environ 30-50% en 2019 et négligeable en 2020). Ceci pourrait s'expliquer par deux hypothèses : soit les mesures de fluorescences 3D à ces longueurs d'onde ont été significativement impactées par un phénomène de quenching de fluorescence (Wang *et al*, 2015) provoquant une modification des propriétés de fluorescence de ces composés due à la présence d'autres composés en mélange (ce phénomène serait très limité avec la SEC qui sépare les constituants du mélange), soit le modèle à 3 composantes développé n'a pas réussi à décrire les données de manière satisfaisante dans cette zone. En effet, le nombre de composantes obtenues est relativement faible, ce qui peut être dû à la faible variation du jeu de données, entraînant un risque d'obtention d'une unique composante "moyennant" les autres avec perte d'information substantielle (Wünsch *et al*, 2019).

Les performances de  $\text{FeCl}_3$  sont restées faibles à la dose de traitement la plus faible (2,5 mg-Fe/L sur la campagne 2019), avec même des abattements négatifs observés dans l'UV en 2019. Ce point pourrait s'expliquer soit par la présence d'un résiduel de fer dissous non négligeable (au pH de travail 5,5 le fer est relativement soluble et une faible dose est favorable à ce phénomène) sachant que celui-ci est connu pour absorber dans l'UV en particulier à 254nm, soit par la complexation d'une partie des MON par le fer, entraînant une modification de leurs propriétés d'absorption dans l'UV (Pullin *et al*, 2007). En effet, le fer est connu pour complexer facilement les MON et dans les eaux naturelles près de 99% du fer dissous se trouverait en fait sous forme complexée (Nagai *et al*, 2004 ; Fang *et al*, 2015). Ce phénomène ne s'est pas produit en 2020, avec une dose de traitement de 5 mg-Fe/L, bien que la teneur en COD de l'eau brute soit plus élevée. Dans le cas du  $\text{FeCl}_3$ , l'élimination préférentielle des AH et AF par rapport aux composés protéiques et sous-produits microbiens est confirmée dans le cadre de ces analyses, et ce sur les deux campagnes réalisées. Ce point est en accord avec les résultats issus des caractérisations par spectroscopie de fluorescence 3D, ainsi qu'avec les données bibliographiques, où des abattements de 40-70% ont été rapportés pour les AH, 35-60% pour les AF et 14-60% pour les marqueurs de types protéiques et sous-produits microbiens (Gone *et al*, 2009 ; Bieroza *et al*, 2011). Il est également noté que les abattements sont plus élevés sur l'ensemble des signaux suivis en 2020 comparativement à 2019 (35 à 78% en 2019, contre 62 à 95% en 2020), ce qui semble indiquer qu'une charge organique plus élevée est favorable aux processus de coagulation-floculation. De plus, une plus forte contribution des composés fulviques, mise en évidence lors de la caractérisation des eaux brutes au travers du ratio Fluo 250/440 sur COD, a également pu participer aux meilleures performances observées car le fer présente une forte affinité pour ce type de composés. Il semblerait que l'abattement des molécules les plus réfractaires soit lié à des phénomènes d'entraînement et donc à la bonne réactivité des autres constituants des MON présents en mélange dans les eaux à traiter. En effet, Sharp *et al*, (2006b) et Leloup (2013) ont montré que l'abattement d'acides fulviques et de composés hydrophiles par les sels métalliques était plus faible lorsque ces composés sont seuls dans les eaux à traiter alors qu'il augmente significativement (+15%) lorsque d'autres composés facilement éliminables sont présents en mélange.

Concernant les réactifs hybrides, à la dose de 40 mg-CS/L, leurs performances sont équivalentes à celles du CS seul en UV (près de 50-60% d'élimination) tandis que leurs abattements sont meilleurs sur les signaux de fluorescence à 250/440 (AF) et 325/425nm (AH), en particulier sur la campagne 2019. Il est également observé des abattements négatifs, comme pour le chitosan seul, sur les signaux de fluorescence à 235/350 (protéines) et 280/350nm (SPM) aux deux doses de traitement, pour l'ensemble des réactifs non séchés. Ce point serait donc à mettre en relation avec une plus forte proportion de CS libre résiduel dissous pour ces réactifs. En revanche, des abattements faibles mais positifs (de l'ordre de 15-45% à la dose la plus élevée) ont été démontrés pour les réactifs séchés. Ainsi, les hybrides non séchés se comportent de la même manière que le CS seul, ce qui semblait prévisible d'après les résultats obtenus sur eaux minéralisées dans la Partie3 et les paramètres globaux évalués lors des campagnes de jar-tests (I.1 de ce chapitre). Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur les paramètres globaux étudiés lors de ces mêmes campagnes (turbidité, COT, UV 254nm, fluorescence 3D). Par ailleurs, une baisse globale des performances des réactifs à base de CS a été relevée en 2020 comparativement à 2019. Les mécanismes d'élimination intervenant dans la réactivité du  $\text{FeCl}_3$  et des réactifs à base de chitosan semblent ainsi très différents, car l'inverse a été observé pour le  $\text{FeCl}_3$ . Dans le cas des matériaux formés avec le biopolymère, il semble donc qu'une diminution du ratio dose de traitement appliqué par rapport à la charge organique de l'eau à traiter conduise à une baisse de performance, ce qui est plutôt caractéristique d'un mécanisme d'élimination principal par sorption. En effet, ces performances variables ne peuvent être attribuées à des changements majeurs dans la composition des MOD, selon les ratios calculés dans le Tableau 4-10.

Les abattements des MON par les réactifs à base de chitosan paraissent ainsi fortement dépendants de la dose de traitement appliquée et dans tous les cas une augmentation de cette dose favorise l'élimination des composés organiques dissous. Dans ce cadre, un compromis doit donc être trouvé entre une élimination optimale des MON par l'augmentation de la dose de traitement et une limitation du COD de l'eau traitée qui tend à augmenter par la contribution du polymère dissous résiduel. Concernant l'ordre d'ajout du CS par rapport à la MMT, il ne semble pas avoir d'impact significatif sur les performances globales du procédé, comme cela a déjà été souligné grâce à l'étude des paramètres globaux. La sélectivité vis-à-vis des différents types de marqueurs ne semble pas non plus en être dépendante.

#### En résumé :

Tableau 4-13. Principales informations de la sous-partie I.3.c.ii

	UV	Fluo
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	60-70% (toutes doses)	AF/AH : 70-85% Prot/SPM : 35-60% Très faible réactivité à faible dose (2,5 mg/L) → complexes avec fer dissous qui absorbent dans UV
<b>CS</b>	25-35% à 5 mg/L 50-60 % à 40 mg/L	Faible réactivité pour AH/AF (3-26%) Faible réactivité (10%) ou abattement négatifs sur Prot/SPM → formation de complexes ? Fluorescence CS libre ?
<b>MMT</b>	Faible réactivité 0-10%	Faible réactivité 0-10%



<b>Hybrides non séchés</b>	50-60% à dose optimale (40 mg/L)	AF/AH : 30-60% Prot/SPM : <0 -10% → complexes ?
<b>Hybrides séchés</b>	50-60% à dose optimale (40 mg/L)	AF/AH : 35-45% Prot/SPM : 20-30%

IV.3.c.iii. Détermination de la sélectivité des réactifs vis-à-vis des composés présents au sein de chaque signal en UV ou fluorescence suivi

- Influence du type de réactif

Les Figures 4-36 et 4-37 en Annexe 4-7 présentent la superposition des chromatogrammes obtenus pour chaque signal suivi, avant et après traitement par les différents réactifs à une dose de 40 mg-Fe ou CS/L, lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite). La sélectivité et les performances de ces différents réactifs ont été discutées sur la base des pics/épaulements matérialisés, pour chaque signal, par une flèche noire et dont les pourcentages d'abattement ont été calculés grâce à l'algorithme de déconvolution mis en œuvre et sont présentés dans les Tableaux 4-14 et 4-15.

Tableaux 4-14. Principaux pourcentages d'abattements des groupes constitutifs de la MON calculés à partir de l'algorithme de déconvolution et des chromatogrammes de la Figure 4-36 en Annexe 4-7 (dose de traitement : 40 mg-Fe ou CS/L)

UV 254 nm (% abattement)	FeCl <sub>3</sub>	CS	Hybrides non séchés	Hybrides séchés
<b>Biopolymères/ SH</b>	75-85	60	≈75	≈75
<b>Building Blocks</b>	<0	25 (2019), 65 (2020)	55-65	55-65
<b>Faibles poids mol. neutres</b>	60	/	/	/

Quelle que soit la campagne considérée, FeCl<sub>3</sub> est le réactif le plus efficace pour l'élimination des composés répondant dans l'UV à 254nm (Tableau 4-14). Ainsi, les composés élués à 19,3 et 19,9min (biopolymères/substances ou BP/SH) présentent les meilleurs abattements (75-85%) tandis que l'élimination des molécules de plus petite taille, dont les temps de rétention dépassent 30min, est plus faible (60%). Ce résultat est en accord avec les données de la bibliographie, dans la mesure où les sels métalliques sont connus pour avoir peu d'affinité pour les MON de faibles poids moléculaires (Krzeminski *et al*, 2019 ; Shutova *et al*, 2020). La campagne de 2019 présente néanmoins un point singulier, car l'abattement négatif des Building Blocks, couplé à un changement de temps de rétention, serait potentiellement indicateur d'une modification de structure et donc des propriétés d'absorption des composés organiques en question. Ce phénomène semble également se produire pour l'hybride séché sans toutefois présenter d'aberration au niveau de son abattement (cette valeur serait à prendre au conditionnel car un décalage du temps de rétention constitue un indicateur de modification des propriétés physico-chimiques des MON).

Par ailleurs, le chitosan seul a présenté les performances les plus faibles (24-60%) en 2019, et ce quel que soit le pic considéré. Les deux hybrides, séché et non séché, se comportent de manière très voisine et se sont révélés être les plus efficaces, comparativement au chitosan seul, sur l'élimination des composés élués aux temps de rétention de type BP/SH (75% pour les hybrides contre 60% pour le CS) et surtout Building Blocks (55-65% pour les hybrides contre 25% pour le CS). La différence de sélectivité s'opère principalement au niveau de ce type de composés car les abattements étaient similaires et faibles pour les composés de faibles poids moléculaires acides ou neutres. Ceci permet néanmoins de montrer que le couplage avec l'argile permet l'optimisation du procédé, bien que l'argile seule ne présente pas d'affinité particulière pour ces composés organiques. D'autre part, les MON récalcitrantes vis-à-vis du  $\text{FeCl}_3$  sont globalement les mêmes pour les réactifs à base de chitosan. Ainsi, il semble que la complexité de la matrice étudiée impacte négativement le comportement des réactifs hybrides, en réduisant l'avantage octroyé par l'optimisation structurale, qui avait permis d'obtenir de meilleurs résultats comparativement au  $\text{FeCl}_3$  sur l'élimination des petites molécules comme le Méthyl Orange. A l'inverse, cette matrice complexe a renforcé la réactivité des sels métalliques vis-à-vis de ce type de composés qui n'étaient pas du tout éliminés en eau modèle. Ce constat tend à conforter l'hypothèse que le principal mécanisme d'élimination des MON avec les hybrides serait la sorption, car celle-ci semble souffrir de la compétition avec les autres constituants de la matrice (autres types de MON et/ou ions).

Lors de la campagne de 2020, quelques différences ont pu être relevées pour les réactifs à base de chitosan. Ainsi, les performances sont globalement équivalentes entre CS seul et l'ensemble des hybrides, pour lesquels l'abattement maximal a atteint 65% pour les biopolymères/SH. Seul le chromatogramme de l'hybride CS/MMT non séché semble se distinguer (abattement plus élevé au niveau des BP/SH). En conclusion, le  $\text{FeCl}_3$  est plus performant sur les composés de plus hauts poids moléculaires de type BP/SH tandis que les réactifs à base de chitosan éliminent préférentiellement les composés intermédiaires de type "building-blocks". Les mêmes tendances ont été observées avec l'UV 280nm qu'avec l'UV 254nm (Annexe 7, Figure 4-36). Cette longueur d'onde n'apporte que peu d'informations complémentaires, en dehors du fait que sur la campagne 2020, les abattements des Building Blocks sont similaires entre le  $\text{FeCl}_3$  et l'ensemble des réactifs à base de chitosan (70-80%), ce qui n'était pas le cas en 2019 avec de meilleures performances obtenues par les sels métalliques (68%).

Le Tableau 4-15 présente les pourcentages d'abattement des divers composés constitutifs de la MOD en fonction de leurs poids moléculaires et de leurs marqueurs de fluorescence. Les pourcentages ont été calculés à partir des chromatogrammes présentés en Annexe 4-7 (Figures 4-36 et 4-37) et de l'algorithme de déconvolution.

Sur la campagne 2019, seul le  $\text{FeCl}_3$  permet une légère élimination (22%) des composés correspondant aux protéines de hauts poids moléculaires. Le chitosan seul n'est pas efficace pour le traitement de l'ensemble des composés répondant en fluorescence à 235/350nm. Les hybrides, séché et non séché, quant à eux, présentent uniquement une légère affinité avec les composés protéiques élués à 24,1min, où un abattement de l'ordre de 22-32% a été relevé. Ces composés, de propriétés intermédiaires, sont aussi relativement bien éliminés par le chlorure ferrique (31%). Par contre, comme cela a déjà été noté aux autres longueurs d'onde, les composés élués au-delà de 30min sont très peu éliminés quel que soit le réactif considéré (<15%). La campagne de 2020 a permis de confirmer les résultats obtenus en 2019, mais de nouveaux éléments viennent enrichir l'étude des mécanismes mis en jeu au cours du traitement par les réactifs à base de chitosan. En effet, deux pics significatifs (aux temps de rétention

33,0 et 37,0 minutes, matérialisés par des flèches rouges sur la Figure 4-14 et la Figure 4-36.f en Annexe 4-7) sont apparus sur les chromatogrammes obtenus après traitement par le chitosan seul ainsi qu'avec les hybrides non séchés. Il faut également noter que l'hybride MMT/CS non séché est moins affecté par ce phénomène que les deux autres réactifs. Ces pics n'étant pas présents sur les chromatogrammes des hybrides séchés, il semblerait que leur présence soit directement liée à celle d'une quantité importante de chitosan libre dissous. Deux hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer ce phénomène : la formation de complexes chitosan résiduel dissous-composés protéiques de faibles poids moléculaires ou l'observation de la fluorescence du chitosan résiduel dissous à courtes chaînes. A ce stade, il n'est pas possible de privilégier l'une ou l'autre des hypothèses.

Tableau 4-15. Pourcentages des abattements des composés constitutifs de la MOD en fonction de leurs poids molécules par les divers réactifs utilisés lors du procédé de clarification de la Vienne (2019 et 2020)

	FeCl <sub>3</sub>	CS	Hybrides non séchés	Hybrides séchés
<b>Fluo 235/350</b> <b>Composés de type protéique</b>	22 (HMW) 31 (MMW) <15 (LMW)	≈0 (HMW) ≈0 (MMW) <15 (LMW)	≈0 (HMW) 22-32 (MMW) <15 (LMW)	≈0 (HMW) 22-32 (MMW) <15 (LMW)
<b>Fluo 280/350</b> <b>Composés de type SPM</b>	51-72 en 2019 et 79-85% en 2020 (HMW)	5-10 (HMW)	20-30 (HMW)	20-30 (HMW)
<b>Fluo 250/400</b> <b>Composés de type AF</b>	76-94 (HMW, MMW, LMW)	≈0 en 2019 et 45 % en 2020 (HMW)	55-70 (HMW) 59-68 (MMW) 50 (LMW)	55-70 (HMW) 59-68 (MMW) 50 (LMW)
<b>Fluo 325/425</b> <b>Composés de type AH</b>			45-60 (HMW) 44-55 (MMW)	45-60 (HMW) 44-55 (MMW)

Légende : HMW= Haut poids moléculaire (tr=19-20 min), MMW= moyen poids moléculaire (tr=20-24 min), LMW= Faible poids moléculaire (tr > 26 min)

Sur la campagne 2019, à la différence des composés protéiques, les marqueurs de sous-produits microbiens de hauts poids moléculaires présentent des abattements non négligeables (20-30%), en particulier avec les réactifs hybrides qui semblent avoir une meilleure affinité vis-à-vis de ces composés que le chitosan seul (5-10%). Pour ce dernier, il n'a pas été observé d'élimination pour les composés de poids moléculaires moyens (tr=24,1 min) comme pour les protéines. Le chlorure ferrique est dans l'ensemble plus performant sur ce type de composés que sur les protéines. En outre, ce réactif présente une meilleure affinité pour les composés de hauts poids moléculaires avec des abattements atteignant 51-72%. Cependant, à l'image de l'ensemble des réactifs testés, et des autres longueurs d'onde suivies, les composés de faibles poids moléculaires sont très peu éliminés. Enfin, contrairement aux réactifs à base de chitosan, le chlorure ferrique a présenté de meilleurs résultats pour l'ensemble des composés élués avant 30min en 2020 (79-85%) comparativement à 2019 (51-72%).

Sur la campagne 2019, à l'image des observations déjà faites pour les signaux de fluorescence à 235/350 et 280/350nm, pour les composés de type acides fulviques (250/440nm), le chitosan seul ne permet pas d'éliminer les composés élués de poids moléculaires moyens ( $t_r=24,1$  min), contrairement aux hybrides qui présentent une bonne élimination de ces composés (59-68%). Le comportement des hybrides, séché et non séché, ne présente pas de différence significative sur ce paramètre. Les hybrides présentent une bonne réactivité vis-à-vis des composés de haut poids moléculaires, ainsi que de faibles poids moléculaires (environ 50%).  $FeCl_3$  reste le réactif le plus performant, et, quel que soit le pic considéré élué avant 30min, de très bonnes performances sont obtenues (76 à 94%), ce qui permet de souligner le large spectre d'action de ce réactif. La campagne de 2020 n'apporte que peu d'informations complémentaires, hormis que le CS seul permet cette fois-ci un abattement significatif des molécules éluées à 23,9min (45%), ce qui semblerait aller dans le sens de propriétés différentes de cette fraction entre les deux campagnes, bien que les temps d'élutions soient équivalents.

Enfin, les signaux mesurés en fluorescence à 325/425nm (composés de type acides humiques) sont très voisins de ceux obtenus aux longueurs d'onde 250/440nm pour les deux campagnes réalisées. Ainsi, les comportements des réactifs sont sensiblement les mêmes que ceux décrits au paragraphe précédent. Les seules différences notables concernent des pourcentages d'élimination avec les hybrides, qui sont globalement inférieurs de l'ordre de 10-15% pour les composés de hauts et moyens poids moléculaires, par rapport aux marqueurs de types AF élués aux mêmes temps de rétention.

Le résumé des informations principales de ce paragraphe est présenté dans le Tableau 4-23.

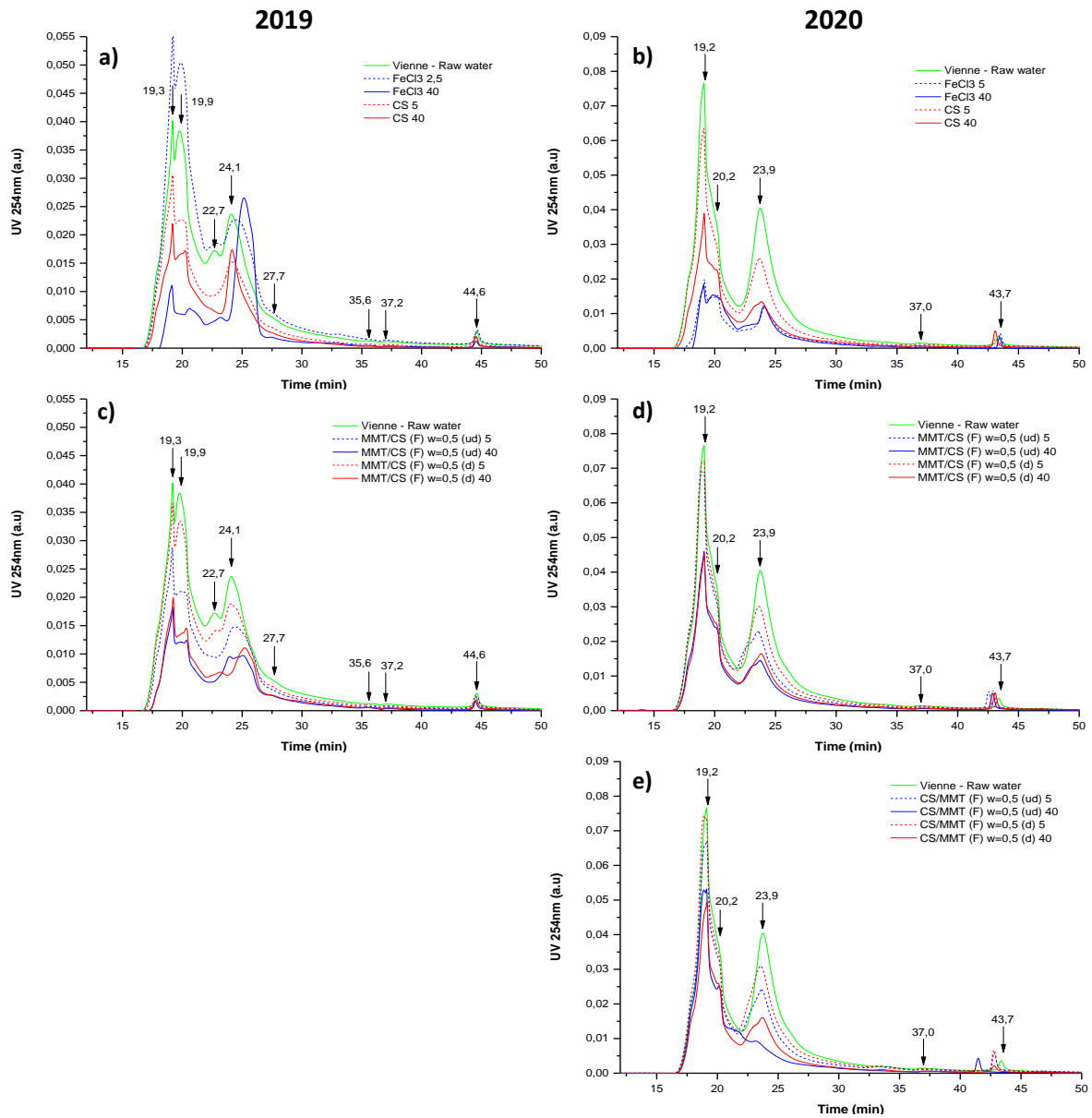


Figure 4-13. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 254nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b) FeCl<sub>3</sub> et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud).

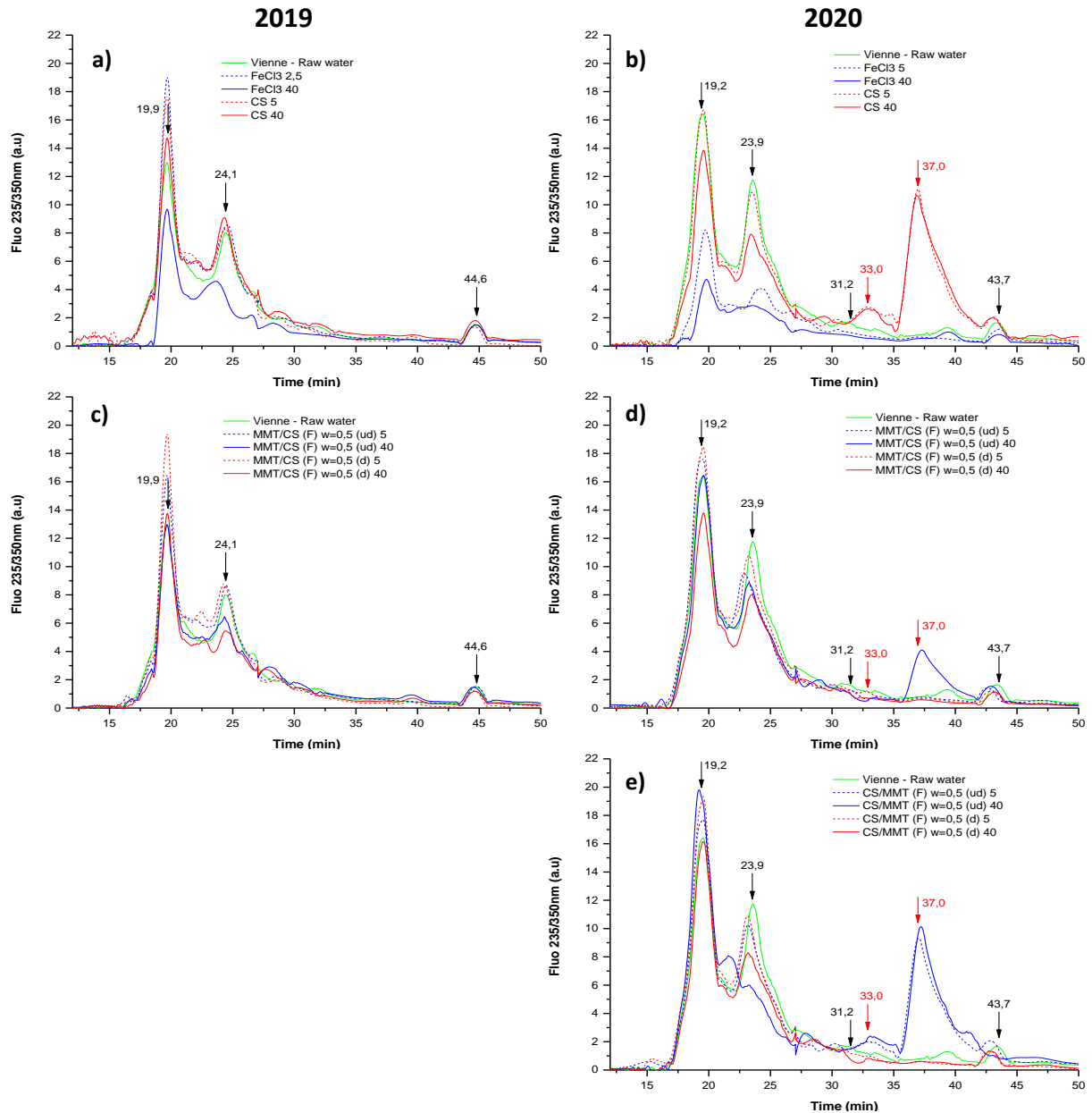


Figure 4-14. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 235/350nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b) FeCl<sub>3</sub> et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud).

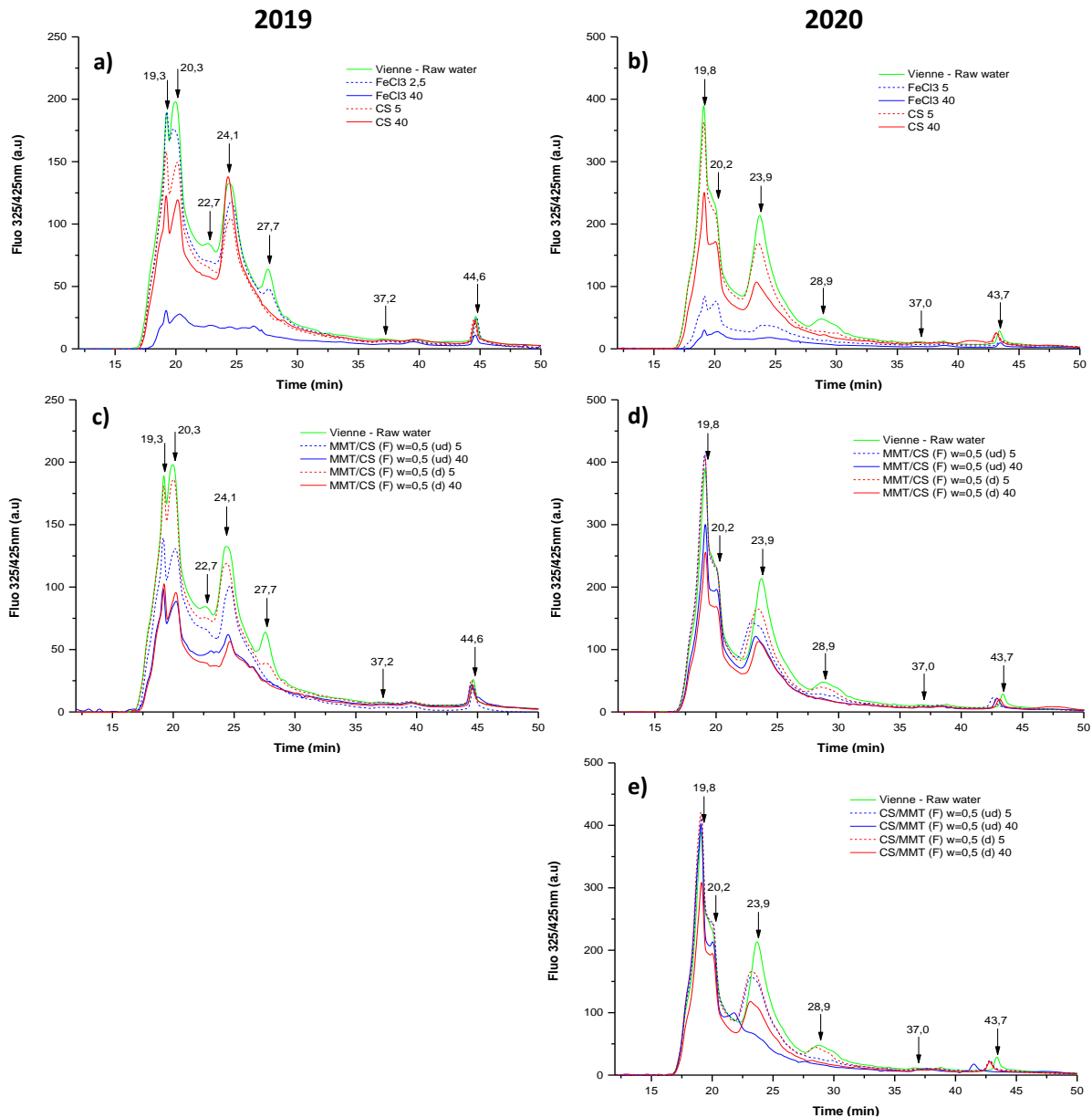


Figure 4-15. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 325/425nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b)  $\text{FeCl}_3$  et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) et hybrides (e) CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud).

- Influence de la dose de traitement

L'étude de l'influence de la dose de traitement permet, pour chaque réactif testé, d'apporter des informations complémentaires relatives aux principaux mécanismes à l'origine de l'élimination des MON. Les composés ayant une faible demande en réactif seront également mis en évidence comparativement aux composés dont l'élimination nécessite une augmentation de la dose de

traitement. Les Figures 4-13, 4-14 et 4-15 présentent respectivement la superposition des chromatogrammes obtenus pour l'UV 254 nm, la fluorescence 235/350 nm et la fluorescence 325/425 nm, avant traitement et après traitement par les différents réactifs à deux doses (faible dose en pointillés et dose élevée en traits pleins). Par la suite, le comportement de chaque réactif sera discuté sur la base de l'observation visuelle des chromatogrammes, en particulier au niveau des pics matérialisés par une flèche noire. Les données relatives aux signaux UV 280 nm, Fluorescence 280/350 nm et Fluorescence 250/440 nm seront présentées de manière synthétique tandis que les chromatogrammes associés sont donnés en Annexe 4-7.

L'étude des chromatogrammes issus de l'analyse UV 254nm sont présentés en Figure 4-13. Lors de la campagne 2019, dans le cas du chlorure ferrique à 2,5 mg-Fe/L, les pics élués autour de 20 min présentent une forte augmentation de leurs intensités, dépassant largement celles observées dans l'eau brute. L'hypothèse la plus probable est celle d'une interférence par le fer dissous, celui-ci absorbant à 254 nm. L'hypothèse d'une complexation du fer avec les composés organiques est écartée car il n'a pas été relevé d'incohérences au niveau des propriétés de fluorescence des composés organiques élués à  $t_r=20$  min (Figure 4-14). Pour ce qui est du chitosan seul, sur la campagne 2019, le pic à 24,1 min (MMW) n'a pas connu d'évolution notable avec l'augmentation de la dose de traitement, contrairement au massif de pics autour de 19-20 min d'éluion (HMW). Sur la campagne 2020, même si la plus forte dose a permis un meilleur abattement du pic à 24,1min (MMW), l'amélioration la plus nette a également concerné le massif de pics des composés de plus hauts poids moléculaires ( $t_r=19-20$  min), confirmant ainsi qu'ils semblent présenter une plus forte demande en réactif. Les hybrides ont montré la même tendance, quel que soit l'ordre d'ajout considéré. Cependant, la comparaison de la version séchée et non séchée de l'hybride MMT/CS à 5 mg-CS/L lors de la campagne 2019 indique qu'à faible dose, l'hybride non séché est plus réactif, en particulier sur les composés ayant les poids moléculaires les plus élevés. Par contre, à la dose de 40 mg-CS/L, les deux versions ont présenté des abattements similaires. Ce point tendrait à montrer que l'hybride MMT/CS séché est moins réactif que son homologue non séché dans les matrices complexes et donc nécessiterait de plus forts taux de traitement pour atteindre un abattement des MON équivalent. Cette tendance semble également vérifiée pour l'ordre d'ajout CS dans MMT. Ce point a déjà été souligné grâce aux résultats obtenus sur les paramètres globaux (turbidité, UV 254nm et fluorescence 3D).

En étudiant les chromatogrammes de fluorescence 235/350 nm (composés de type protéiques), il apparaît que pour les hybrides et le chitosan seul, la dose de traitement de 5 mg-CS/L ne permet pas l'élimination des composés protéiques, quels que soient leurs poids moléculaires, contrairement à la dose de 40 mg-CS/L. Cette famille de composés, dans son ensemble, présente donc une demande en réactif importante, probablement car ils sont en compétition avec les marqueurs AF pour lesquels une sélectivité importante a été notée dans les paragraphes précédents. Le  $FeCl_3$ , quant à lui, ne semble pas présenter de différence significative vis-à-vis des composés élués autour de 20min ou 24min.

Enfin, l'observation des chromatogrammes de fluorescence relatifs aux marqueurs AH permet de montrer que le  $FeCl_3$  à faible dose (campagne 2019) élimine préférentiellement les pics situés à 20,3 ; 21,7 et 27,7 min (Hauts et moyens poids moléculaires) (Figure 4-15). Les pics à 19,2 et 24,1min nécessitent donc une dose de traitement plus élevée pour atteindre un fort taux d'abattement. Ensuite, lors de cette même campagne, le CS s'est révélé efficace à faible dose pour l'élimination des composés élués à 27,7min et dans une moindre mesure à 19-20min et à 21,7min. Là encore, le pic à 24,1 nécessite un taux de traitement plus élevé. Enfin, comme les performances obtenues par les



hybrides séchés de MMT/CS et ordre d'ajout inverse sont inférieures à celles de leurs homologues non séchés à la dose de 5mg-CS/L, tandis que l'ensemble de ces réactifs présentent des performances équivalentes à 40 mg-CS/L, la moindre réactivité des hybrides séchés est confirmée. Leur utilisation nécessite donc une plus forte dose de traitement comparativement aux hybrides non séchés. Cette conclusion n'était pas prévisible à partir des résultats obtenus en eaux modèles, où une plus grande capacité de sorption du Méthyl Orange avait été mise en évidence pour les hybrides séchés. De plus, la plus forte demande en réactif pour l'élimination des composés de poids moléculaires les plus élevés ( $t_r=19,2\text{min}$ ) est là encore confirmée.

Un travail de synthèse spécifique concernant l'intégralité des résultats obtenus à l'aide de cette technique chromatographique sur les campagnes réalisées sur la Vienne et sur le Clain est présenté en fin de sous-partie II.3 dans le Tableau 23.

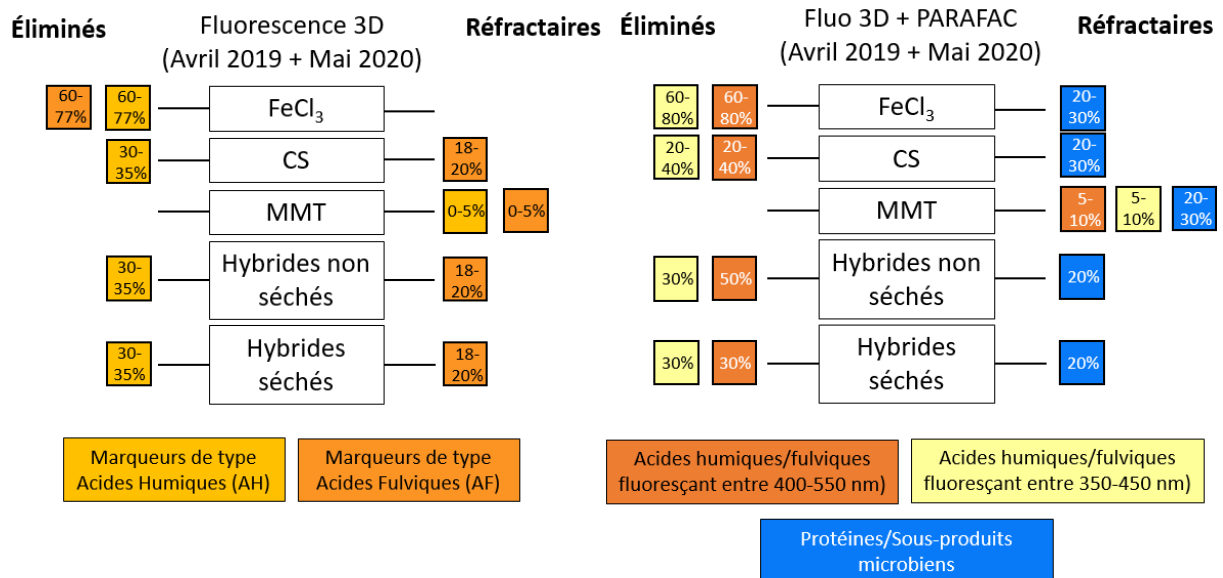
En résumé :

Tableau 4-16. Principales informations de la sous-partie I.3.c.iii

	UV	Fluo
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	A faible dose (2,5 mg/L), Fe dissous interfère avec analyses UV 75-85% composés Hauts poids moléculaires (HMW) éliminés 60% Faibles poids mol. (LMW) Peu réactif sur les Moyens poids mol. de type Building Blocks	Seul efficace sur protéines HMW 31% protéines MMW éliminées 51-85% SPM HMW+MMW éliminés mais peu efficace sur SPM LMW 76-94% des AF et AH qui sont HMW+MMW FeCl <sub>3</sub> nécessite de fortes doses pour éliminer les composés MMW
<b>CS</b>	60% HMW 25% MMW type building blocks Peu efficace sur les LMW	Inefficace sur composés protéiniques 5-10% SPM HMW mais inefficace sur MMW et LMW Efficace à fortes doses sur AF et AH de HMW mais peu efficace sur MMW et LMW Globalement, CS nécessite de fortes doses (40 mg/L) pour être efficace
<b>Hybrides</b>	75% HMW 55-65% MMW type building blocks Peu efficace LMW Hyb séchés nécessitent de fortes doses de traitement (40 mg/L) pour atteindre l'efficacité des hyb. non séchés	22-32% composés protéiniques MMW à fortes doses 20-30% SPM HMW+ MMW 50% des AF et AH de HMW et de LMW mais peu efficaces sur les poids intermédiaires Hyb. séchés moins réactifs que les non séchés

## IV.3.d) Synthèse des résultats obtenus lors des campagnes sur la Vienne

La caractérisation des MON éliminées lors du procédé de coagulation-floculation au travers de trois approches et méthodes (Fluorescence 3D, Fractionnement et SEC) ont permis d'obtenir des informations sur la sélectivité des réactifs utilisés. Ainsi, le chlorure ferrique est un réactif très efficace sur les composés très hydrophobes, aromatiques et de hauts poids moléculaires même à faible dose de traitement (5 mg-Fe/L). En revanche, il est peu efficace sur les composés de type protéiques et sous-produits microbiens, ainsi que sur les composés de poids moléculaires moyens qui nécessitent de hautes doses de traitement (40 mg-Fe/L). En particulier, les composés de type Building Blocks sont réfractaires à son traitement. Les réactifs à base de chitosan nécessitent globalement de fortes doses de traitement pour être efficaces (40 mg-CS/L) mais parviennent à éliminer les composés de moyens poids moléculaires, bien qu'étant plus sélectifs vis-à-vis des hauts poids moléculaires, notamment de type acides humiques et fulviques. De plus, les hybrides sont capables d'éliminer des composés de type protéiques et SPM. Il a été observé que le chitosan libre dissous contenu dans les doses de traitement, présent en plus grande quantité dans les doses d'hybrides non séchés que séchés, a tendance à former des complexes avec les composés protéiniques et SPM. En accord avec ce qui avait été observé en I.2, les hybrides séchés nécessitent de plus fortes doses de traitement pour atteindre des performances équivalentes aux hybrides non séchés mais s'avèrent plus efficaces que ces derniers sur les composés très hydrophobes. Il est à noter que l'ordre d'ajout des composants au moment de la préparation des hybrides (MMT/CS ou CS/MMT) n'a pas d'influence significative ni sur la structure (Partie 3.1.2), ni sur la réactivité (Partie 4.1.2), ni sur la sélectivité des hybrides. Le principal inconvénient dans l'utilisation des hybrides est que le chitosan dissous résiduel vient enrichir la fraction HPI des eaux traitées. Les principales conclusions tirées des essais menés en Partie 4.1.3 sont présentées dans la Figure 4-11 pour obtenir une vision d'ensemble sur la sélectivité des réactifs.



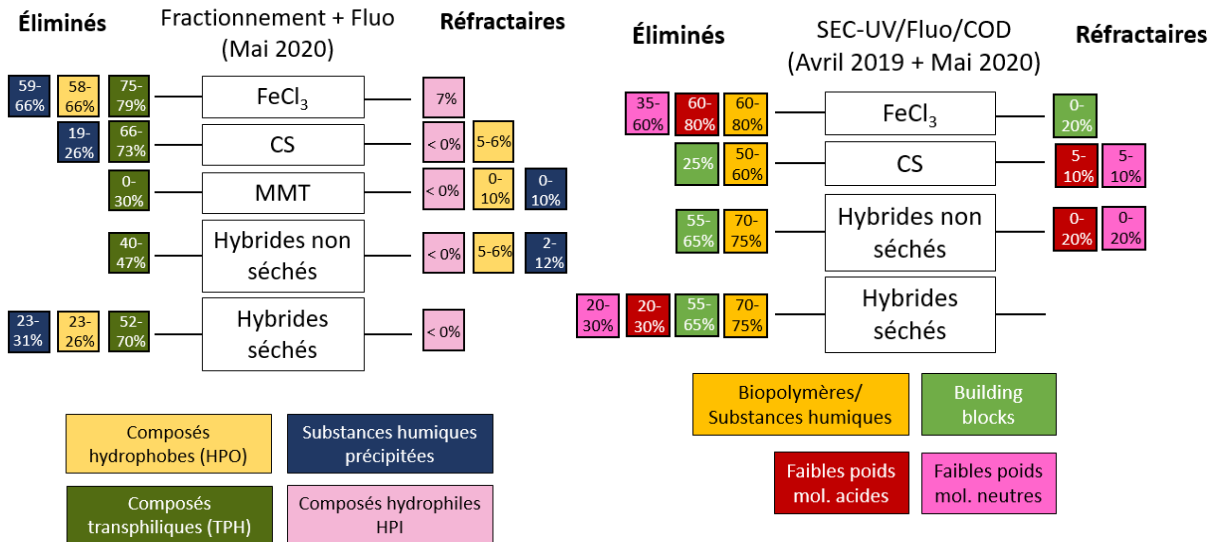


Figure 4-16. Structures schématiques et globales indiquant, pour chaque réactif utilisé lors des essais en jar-tests aux doses optimales, les fractions de MOD éliminées ou réfractaires au traitement, déterminées lors des analyses par spectroscopie de fluorescence 3D, spectroscopie de fluorescence 3D et application de PARAFAC, fractionnement sur résines couplé à la spectroscopie de fluorescence 3D et SEC-UV-Fluo-COD

#### IV.4. Détermination de la concentration résiduelle en chitosan dans l'eau de la Vienne (Avril 2019) après clarification

Au cours des essais menés sur des eaux synthétiques (Partie 3.I), il a été observé que les traitements avec le chitosan et les hybrides, par un manque de réactivité totale avec les polluants, apporte une concentration en CS résiduel dissous dans les eaux traitées (entre 7 et 55% de la dose) qui augmente en présence de force ionique (Partie 3.II). Ce constat a été vérifié sur des eaux naturelles avec les campagnes de prélèvements de la Vienne (Partie 4.I.2) ; cependant, en raison du mélange complexe de la matière organique dans ces eaux, la simple analyse du COT (analyseur de carbone par oxydation thermique) après traitement ne permet pas de distinguer le COT appartenant à la MON non éliminée du COT appartenant au CS résiduel. En Partie 4.I.3.a, l'utilisation de la chromatographie à exclusion stérique (SEC) a permis de séparer les composés de la MOD par poids moléculaires dans les échantillons filtrés (0,45 µm) ; dans cette partie, la même méthode a été appliquée pour isoler le CS résiduel dissous présent dans les eaux traitées et filtrées (Principe de la méthode en Partie 2.III.3.d). Les concentrations en COD du CS résiduel ont ainsi été quantifiées par le détecteur carbone couplé à la SEC (analyseur de carbone par oxydation chimique). En établissant un bilan carbone entre les mesures effectuées par l'analyseur de carbone par oxydation chimique sur les mêmes échantillons filtrés (COD du chitosan résiduel) et les mesures de l'analyseur de carbone par oxydation thermique (COD du chitosan résiduel + MOD résiduelles), il a été possible de quantifier les contributions de chaque fraction dans les teneurs en COD globales. Pour cette approche, seuls 5 réactifs ont été considérés : les références (FeCl<sub>3</sub>, CS, MMT) et les hybrides non séché et séché d'ordre d'ajout MMT/CS (F) w=0,5.

La Figure 4-17.a regroupe les concentrations en COD de l'eau brute et des eaux traitées en jar-test (campagne Avril 2019) pour une dose de réactif de 5 mg-CS ou Fe/L. Chaque histogramme regroupe la contribution du CS résiduel et celle des MOD résiduelles. A faible dose de traitement, les concentrations en COD des eaux traitées par les trois réactifs à base de chitosan sont similaires et proches de la teneur en COD de l'eau brute (COD global  $\approx 3,6$  mg-C/L contre COD=3,8 mg-C/L pour l'eau brute), ce qui ne rend pas avantageux l'utilisation de ces coagulants-floculants par rapport à un traitement par FeCl<sub>3</sub> (COD=1,7 mg-C/L). Dans le cas de CS, sa réactivité vis-à-vis des MOD est pourtant similaire à celle du chlorure ferrique puisque la contribution des MOD résiduelles dans la teneur en carbone après traitement est équivalente (2mg-C/L) à celle obtenue pour FeCl<sub>3</sub> (1,7 mg-C/L). Cependant, la présence de force ionique dans l'échantillon limite la réactivité du CS (Partie 3.II et Partie 4.1.2) et contribue à la présence de CS résiduel qui augmente la teneur en COD de l'eau traitée. Ainsi, 78% de la dose de traitement conduit à du CS résiduel. Cette proportion diminue fortement lors de l'utilisation des hybrides préparés (24% pour l'hybride non séché, 5% pour l'hybride séché). L'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets de montmorillonite joue un rôle primordial dans la décantation du réactif et son piégeage physique dans les floccs formés. Par ailleurs, la faible concentration en CS résiduel dissous suite au traitement par MMT/CS (F) w=0,5 (d) confirme que le séchage est un paramètre-clé dans la stabilisation de l'hybride face aux ions compétiteurs de la matrice. En revanche, à faible dose de traitement, les hybrides sont moins réactifs vis-à-vis des MOD que le CS seul, avec une contribution des MOD résiduelles de 2,7 mg-C/L pour l'hybride non séché et 3,6 mg-C/L pour l'hybride séché (Figure 4-17.a). Ceci est concordant avec les graphiques des Figures 4-1 et 4-2 où il a été observé qu'à une dose de traitement de 5mg-CS/L, les abattements de la turbidité et des MOD aromatiques sont maximaux pour le CS, tandis que les hybrides sont moins performants et nécessitent un dosage plus élevé pour être efficaces.

La Figure 4-17.b présente le même type d'histogrammes à une dose de traitement de 40 mg-CS ou Fe/L, concentration pour laquelle l'hybride séché est le plus réactif (Figures 4-1 et 4-2). Il est constaté que les trois réactifs à base de chitosan ont la même réactivité vis-à-vis des MOD avec une contribution des MOD résiduelle d'environ 2,1 mg-C/L. A titre de comparaison, à cette même dose de traitement, le COD des MOD résiduelles pour le chlorure ferrique est de 1,0 mg-C/L. Les fortes concentrations globales en COD mesurées pour le CS et MMT/CS (F) w=0,5 (ud) (respectivement 16,8 et 14,1 mg-C/L) sont donc très majoritairement dues au chitosan résiduel. Ainsi, respectivement 90% et 73% des doses de traitement conduisent à du CS résiduel lors de l'utilisation du chitosan et de l'hybride non séché en jar-test, ce qui constitue un apport important de carbone organique pour cette forte dose. En revanche, grâce à l'étape de séchage, l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (d) ne relargue que très peu de CS dans le milieu (seulement 2% de la dose de traitement se retrouve en résidu dans l'eau traitée).

L'étude par SEC, couplée au détecteur de carbone permettant le dosage du chitosan, a ainsi permis d'approfondir les résultats obtenus lors des jar-test en Partie 4.II.2. Bien que le chitosan et l'hybride non séché MMT/CS (F) w=0,5 (ud) soient plus réactifs que l'hybride séché à faible dose (5 mg-CS/L), la présence d'ions compétiteurs limite leur réactivité et engendre d'importantes concentrations de chitosan résiduel dans les eaux traitées, apportant ainsi des risques non négligeables dans les étapes ultérieures d'une filière de traitement d'eau potable (formation de sous-produits de chloration toxiques, colmatage). Par ailleurs, plus la dose de traitement est élevée, plus la teneur en carbone organique résiduel est importante. En revanche, par un renforcement des interactions polymère-argile, le procédé de séchage permet une stabilisation de la structure de l'hybride et une minimisation du relargage du chitosan dans le milieu. Il est ainsi envisageable d'augmenter les doses de traitement

en hybride séché au-delà de 40 mg-CS/L pour améliorer l'abattement des MOD tout en limitant la teneur en chitosan résiduel dans les eaux traitées.

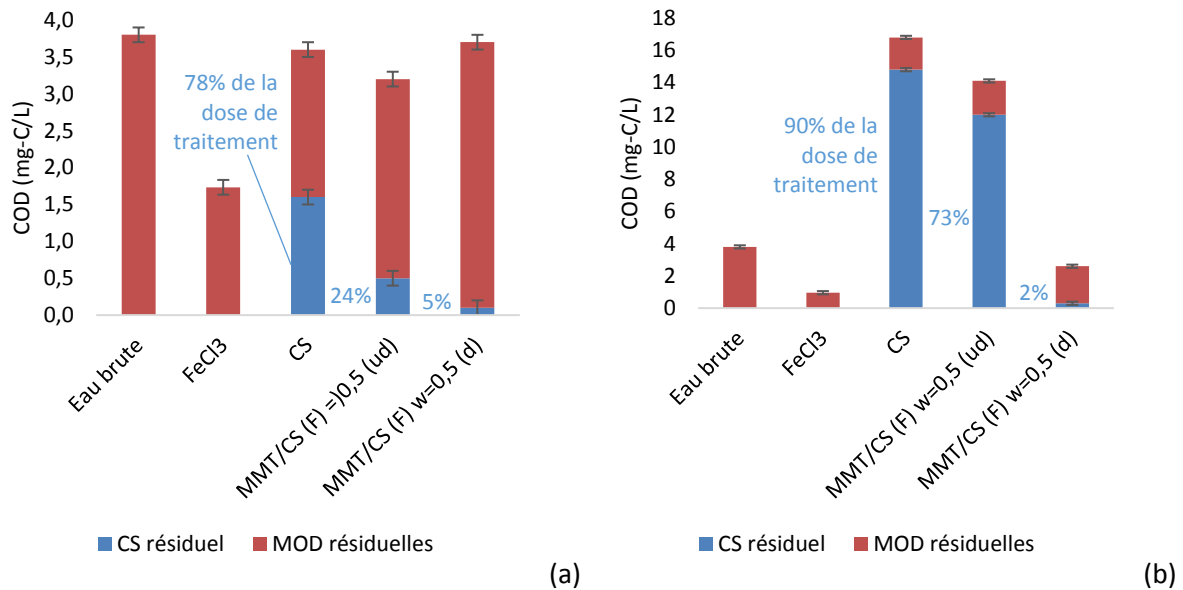


Figure 4-17. Contribution des MOD résiduelles et du chitosan résiduel dans les concentrations en COD de l'eau brute et des eaux traitées avec une dose de réactif de (a) 5 mg-CS ou Fe/L et (b) 40 mg-CS ou Fe/L pour la campagne de 2019.

#### IV.5. Bilans des principaux résultats sur l'eau de la Vienne

Trois campagnes d'essais jar-tests sur des prélèvements de l'eau de la Vienne ont été effectuées entre Octobre 2018 et Mai 2020 afin de pouvoir étudier la réactivité, la stabilité et la sélectivité des coagulants-floculants en fonction des caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes. Dans un premier temps, il est apparu que les coagulants-floculants ont des réactivités distinctes (Partie 4.1.2). La montmorillonite est très peu réactive vis-à-vis des MON quelles que soient les doses de traitement et la qualité de l'eau brute tandis que le chlorure ferrique, la référence industrielle actuelle, est très performant (80-95% d'abattement des MON) même à faibles doses (5-10 mg-Fe/L). Les essais en eaux naturelles ont confirmé les hypothèses et les conclusions menées lors des essais en eaux modèles (Partie 3) : les hybrides non séchés se comportent comme le chitosan seul et perdent en réactivité et stabilité suite à la présence d'ions compétiteurs dans la matrice, en particulier les ions calcium. Ces réactifs sont alors efficaces à une dose optimale précise (5 mg-CS/L) et présentent de bons abattements de la turbidité ( $\approx 80\%$ ) et des MOD aromatiques ( $\approx 60\%$ ) mais enrichissent les eaux traitées en CS résiduel et sont sensibles à la qualité de l'eau brute. Les hybrides séchés présentent une réactivité distincte des hybrides non séchés et du CS : ils sont moins réactifs à faibles doses mais leurs abattements sont croissants avec la dose de traitement et ils relarguent très peu de chitosan dissous dans le milieu (2-5% de la dose) (Partie 4.1.4). Ce résultat permet d'envisager d'augmenter davantage les doses de traitement tout en maintenant à une concentration raisonnable et sans risque pour la filière de traitement la quantité de CS résiduel dissous. Ainsi, si les composés à base de chitosan restent moins avantageux que le chlorure ferrique en terme d'efficacité, l'intercalation du chitosan entre les

feuillet de la montmorillonite permet de réduire la quantité de chitosan résiduel après traitement. En ce sens, le procédé de séchage est une étape-clef, peu coûteuse et faiblement contraignante, de la stabilisation des hybrides face aux ions compétiteurs de l'eau brute.

L'étude de la caractérisation des MOD éliminées sur les campagnes de 2019 et 2020 a également permis de démontrer que les coagulants-floculants présentent quelques différences au niveau de leurs sélectivités (Figure 4-16). Ainsi, le chlorure ferrique élimine préférentiellement les composés complexes, aromatiques et hydrophobes mais s'avère très peu efficace sur les composés hydrophiles, les « building blocks » (sous-produits constituant les substances humiques) et les composés de type protéines et sous-produits microbiens. Le chitosan et les hybrides non séchés ont des sélectivités similaires, éliminant préférentiellement des acides humiques et fulviques qui fluorescent entre 400-550 nm et sont capables d'abattre les « buildings blocks » ; en revanche, les composés très hydrophobes sont réfractaires à leur traitement, contrairement à une utilisation des hybrides séchés. Le séchage est donc un paramètre d'importance à la fois pour la réactivité et la stabilité des hybrides mais également pour leur sélectivité. Les réactifs à base de chitosan présentent néanmoins une affinité préférentielle pour les composés de la fraction transphilique (40-70%). Enfin, que ce soit au niveau de la réactivité ou de la sélectivité, l'ordre d'ajout des composés (CS/MMT ou MMT/CS) n'a pas apporté de différences significatives entre les hybrides à l'exception de l'abatement de la turbidité pour l'eau brute la plus riche en MON (Avril 2019). Des essais supplémentaires pourront être menés pour déterminer si cette tendance se vérifie pour des eaux de turbidité > 5 NTU.

La réactivité, la stabilité et la sélectivité des coagulants-floculants étant dépendantes de la qualité de l'eau brute et, en premier lieu, de la force ionique, les réactifs ont par la suite été expérimentés dans une eau plus fortement minéralisée : le Clain.

## V. Clarification de l'eau du Clain : étude de la réactivité, la stabilité et la sélectivité des hybrides chitosan-montmorillonite dans une eau fortement minéralisée

### V.1. Paramètres globaux de l'eau du Clain

Le chlorure ferrique, la MMT, le chitosan et les hybrides séchés et non séchés qui ont été étudiés dans la Partie 4.I ont été utilisés comme réactifs pour le traitement d'une campagne de prélèvement de l'eau du Clain en Juin 2020. L'eau du Clain est une eau de rivière prélevée à la base nautique de Saint-Benoît (86), 5km en amont de l'usine de production d'eau potable de Bellejouanne (Poitiers, 86). La station, qui alimente Grand Poitiers, utilise 6 ressources souterraines (85%) des communes alentours et 1 ressource de surface (15%) qui est le Clain pour alimenter sa filière (Rapport Annuel Eau Potable de Grand Poitiers 2018). Cette ressource présente une faible charge organique, une faible turbidité et une très faible quantité de MON aromatiques. Cependant, elle est fortement minéralisée, ce qui rend son eau dure. Comme pour la Vienne, ses caractéristiques physico-chimiques sont dépendantes de la date de prélèvement (Tableau 4-17). Les expériences ont été menées sur un même prélèvement de Juin 2020 (environ 50 L) dans un laps de temps limité à 15 jours pour minimiser l'évolution de ces paramètres.

Tableau 4-17. Paramètres globaux de l'eau du Clain

	<b>Mars 2019</b>	<b>Juin 2020</b>
<b>pH</b>	8,1 ± 0,1	8,1 ± 0,1
<b>Conductivité <math>\chi</math> (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	612 ± 1,0	680 ± 1,0
<b>Turbidité (NTU)</b>	2,0 ± 0,1	2,6 ± 0,1
<b>Carbone Organique Dissous COD (mg-C/L)</b>	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1
<b>Carbone Inorganique CI (mg- C/L)</b>	48,9 ± 0,1	16,0 ± 0,6
<b>Absorbance (254nm) (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	0,085 ± 0,010	0,015 ± 0,010
<b>SUVA (<math>\text{L}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{C}^{-1}</math>)</b>	38,6 ± 0,1	7,9 ± 0,1
<b>Titre Alcalimétrique TA (meq/L)</b>	0	0
<b>Titre Alcalimétrique Complet TAC (meq/L)</b>	4,08	1,34
<b>[sels dissous] (mg/L)</b>	428 ± 1,0	476 ± 1,0
<b>Calcium (mg/L)</b>	/	118,0 ± 1,0
<b>Magnésium (mg/L)</b>	/	8,8 ± 0,1
<b>Titre hydrotimétrique TH (°f)</b>	/	33,2 ± 1,0

## V.2. Impact d'une forte minéralisation sur la réactivité et la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite

### V.2.a) Evolution des paramètres globaux après clarification

Les procédés de clarification ont été mis en place sur des bancs de jar-tests à pH=5,5 pour les mêmes réactifs que ceux étudiés pour le traitement de l'eau de la Vienne. Les mesures de turbidité et de COT (Figures 4-18.a, b et d) ont été effectuées après décantation et les mesures d'absorbance  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  (Figure 4-18.c) après filtration sur membrane Millipore® 0,45  $\mu\text{m}$ . Pour chaque réactif les doses de traitement varient de 0,5 à 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L.

La Figure 4-18.a permet de constater que la MMT présente le même comportement que lors du traitement de l'eau de la Vienne : les particules étant de faibles densités, elles restent en suspension dans les eaux traitées et augmentent ainsi la turbidité avec la dose de réactif.  $\text{FeCl}_3$  est tout aussi performant dans le traitement de l'eau du Clain que de l'eau de la Vienne (Figure 4-1) et atteint un palier d'abattement de la turbidité de 82-93% pour une dose optimale de 5 mg-Fe/L. En Figure 4-18.b, il est observé que tous les réactifs à base de chitosan ont un abattement de la turbidité pratiquement constant (45-63%) quelle que soit la dose de traitement. Les hybrides séchés présentent un abattement optimum relativement faible (63%) comparativement au chlorure ferrique, pour une dose de 10 mg-CS/L. Les quatre hybrides considérés ont des réactivités très similaires (55-60%) mais supérieures aux performances du chitosan seul ( $\approx 45\%$ ). Les mesures d'abattement des MOD aromatiques (Figure 4-18.c) permettent davantage de distinguer les réactivités des divers coagulants-

floculants à base de CS. En présence d'une forte concentration d'ions calcium et magnésium, le CS et les hybrides non séchés CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et MMT/CS (F)  $w=0,5$  (ud) voient leurs structures être déstabilisées par un effet de compétition entre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et les fonctions amines  $\text{NH}_3^+$  du polymère vis-à-vis des MON et de l'accessibilité aux sites d'échange cationiques au sein des feuillettes de la MMT (Figure 4-18.c). Il faut cependant noter que les abattements de l'absorbance  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  ont été calculés à partir de mesures d'absorbance sur des eaux très peu chargées en MOD aromatiques (Tableau 4-17), ce qui peut justifier des abattements des MON aromatiques élevés et des écarts entre les réactifs plus prononcés. Les faibles performances du CS pour abattre la turbidité et les MOD aromatiques ont déjà été observées par Rizzo *et al.* (2008) pour l'eau brute du bassin d'Alento (Salerno, Italie) dont les caractéristiques physico-chimiques sont proches de celles du Clain (pH=7,9, Turbidité= 3,3 NTU, COT=2,7 mg-C/L,  $\text{UV}_{254\text{nm}}=0,091 \text{ cm}^{-1}$ , alcalinité > 180 mg- $\text{CaCO}_3$ /L). L'effet de compétition entre les ions de la matrice et les macromolécules de polymère se caractérise en Figure 4-18.d par un COT des eaux traitées ( $\approx 3,3$  mg-C/L pour une dose de 5 mg-CS/L, 12,5-15,5 mg-C/L pour une dose de 40 mg-CS/L) supérieur au COT de l'eau brute (1,9 mg-C/L) dû à la présence de CS résiduel. Ce CS résiduel regroupe à la fois le CS libre présent initialement dans la dose de traitement et qui reste inactif pendant la clarification, mais aussi le CS relargué par les hybrides lors de la déstabilisation de leur structure par les ions compétiteurs. A une dose de 1 mg-CS/L et à pH=5, Rizzo *et al.* (2008) ont obtenu un abattement du COT d'environ 5% pour le CS (dose optimale de 1mg-CS/L) contre 50% pour  $\text{FeCl}_3$  (dose optimale de 40 mg-Fe/L), ce qui reste cohérent avec les essais menés dans cette étude.

Les hybrides séchés ont des abattements des MOD aromatiques supérieurs à la MMT pour des doses de traitement supérieures à 10 mg-CS/L, l'abattement maximal (71%) étant obtenu à une dose de 20 mg-CS/L pour l'hybride MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) (Figure 4-18.c). Les hybrides séchés restent donc plus avantageux que les réactifs qui les composent utilisés séparément. La plus grande stabilité des hybrides séchés par rapport au CS et aux hybrides non séchés en présence d'une force ionique importante est également démontrée par le COT des eaux traitées qui est équivalent (dose 5 mg-CS/L) ou légèrement supérieur (dose 40 mg-CS/L) à celui de l'eau brute (Figure 4-18.d). Ceci confirme les observations menées en Partie 3.II et en Partie 4.1.2 sur l'importance du procédé de séchage dans la stabilisation des structures des hybrides et le renforcement des interactions polymère-argile, celui-ci réduisant le phénomène de relargage du CS par échange d'ions avec le calcium et le magnésium. Néanmoins, même à faible dose de traitement (5 mg-CS/L), l'abattement des MON est compensé par le relargage de macromolécules de chitosan (Figure 4-17.d). Les concentrations en minéraux, en particulier le calcium, sont donc des paramètres importants à considérer lors de l'utilisation d'hybrides chitosan-montmorillonite.



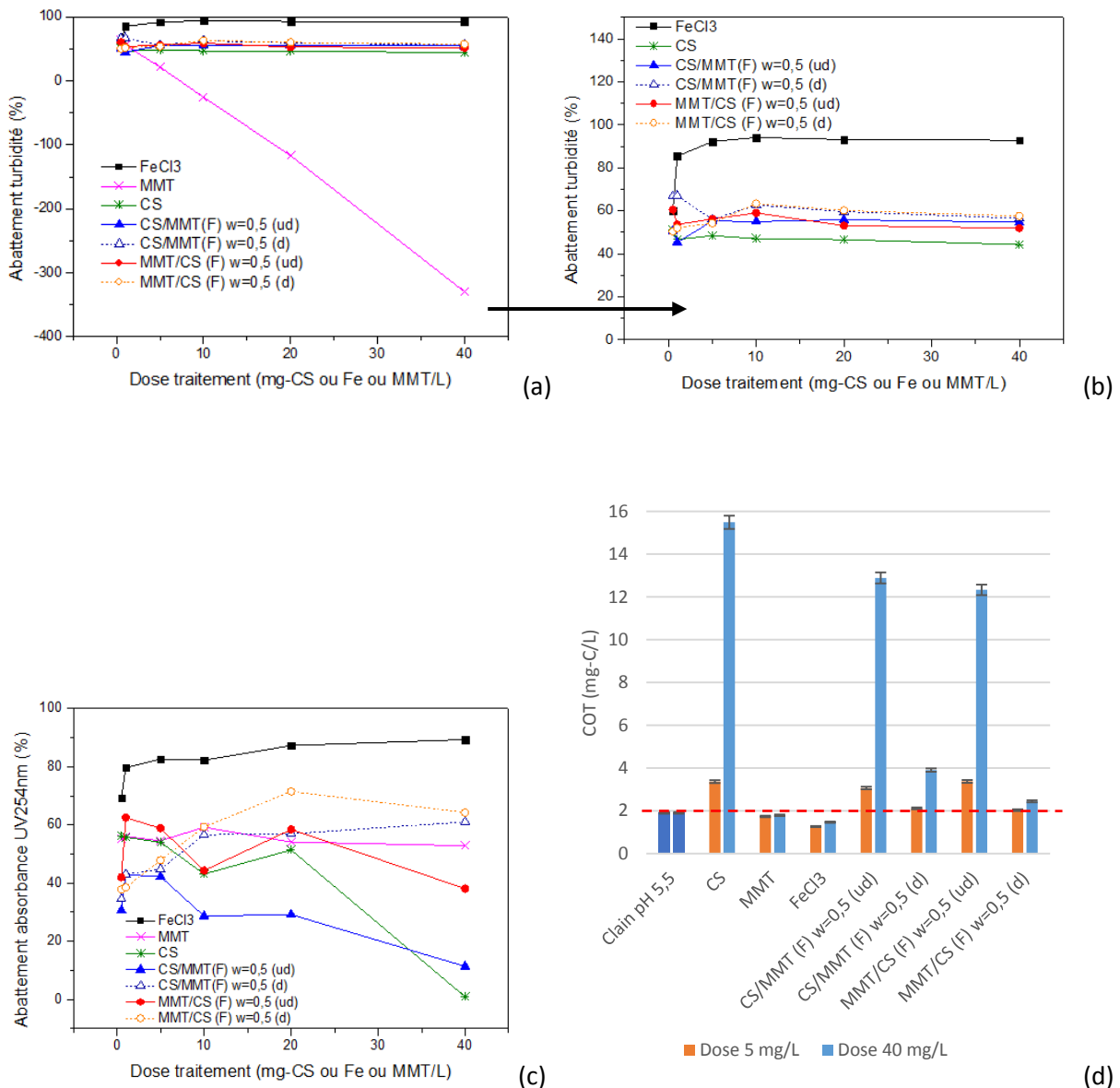


Figure 4-18. (a) abatement de la turbidité, (b) changement d'échelle de la figure 4-18.a, (c) abatement de l'absorbance UV (254nm) et (d) concentrations en COT après décantation de l'eau traitée après jar-tests à 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L pour les différents réactifs

Les COT présentés en Figure 4-18.d regroupent à la fois le COT des MON non éliminées lors du traitement et le COT du chitosan résiduel. En l'absence de séparation par chromatographie à exclusion stérique comme en Partie 4.1.4, les quantités précises de chacune des fractions ne peuvent pas être déterminées. Cependant, il est possible de relever les quantités de carbone organique supérieures au COT de l'eau brute pour calculer la fraction minimale de CS résiduel qui se retrouve dans le milieu. Ainsi, cette fraction minimale permet de déterminer le pourcentage minimal de la dose de traitement qui se retrouve sous forme de CS résiduel après traitement et établir alors un comparatif entre les campagnes de la Vienne (Mai 2020) et du Clain (Juin 2020). Ainsi, pour chacun des réactifs indiqués dans le Tableau 4-18, à une dose de 40 mg-CS/L, il apparaît qu'une proportion plus importante de la dose de traitement se retrouve sous forme de CS résiduel lors de la clarification de l'eau du Clain que

lors du traitement de l'eau de la Vienne. Le CS et les hybrides étant déstabilisés par la présence de force ionique (Partie 3.II, Partie 4.I.2), il est cohérent de constater que plus celle-ci est élevée (Clain > Vienne), plus le phénomène de relargage est important. En accord avec les conclusions générales de la Partie 3 et les observations des Parties 4.I.2 et 4.II.2, la préparation d'hybride, et notamment le procédé de séchage, permet de minimiser cet effet de relargage en augmentant la densité des floccs (la MMT permettant de lester les macromolécules) et en augmentant les interactions polymère-argile.

Tableau 4-18. Comparaison des pourcentages minimaux des doses de traitement qui se retrouvent sous forme de chitosan résiduel après traitement pour la Vienne (Mai 2020) et le Clain (dose de réactif : 40 mg-CS/L)

		CS	CS/MMT (F) w=0,5 (ud)	MMT/CS (F) w=0,5 (ud)	CS/MMT (F) w=0,5 (d)	MMT/CS (F) w=0,5 (d)
<b>Vienne</b>	Concentration minimale de CS libre (mg-CS/L)	27,1	20,3	19,1	1,4	/
	% minimal de la dose de traitement sous forme de CS libre	67,7	50,6	47,8	3,4	/
<b>Clain</b>	Concentration minimale de CS libre (mg-CS/L)	30,2	24,4	23,2	4,4	1,2
	% minimal de la dose de traitement sous forme de CS libre	75,5	61,1	57,9	11,1	3,0

Pour MMT/CS (F) w=0,5 (d) et la campagne de la Vienne (Mai 2020), le COT de l'eau traitée est inférieur au COT de l'eau brute.

Par la suite (Partie 4.II.3), les eaux traitées avec les différents réactifs ont été analysées par spectroscopie de fluorescence 3D et par chromatographie à exclusion stérique afin de déterminer leur sélectivité vis-à-vis des MOD de l'eau du Clain sur le même modèle que ce qui a été établi pour les campagnes de la Vienne.

### V.3. Caractérisation de la MOD éliminée lors du procédé de clarification

#### V.3.a) Détermination de la sélectivité des réactifs par l'étude des matrices de fluorescence

La matrice d'excitation-émission (MEE) de l'eau brute du Clain à pH=5,5, issue d'un échantillon filtré sur membrane 0,45 µm, est présentée en Figure 4-19. Quatre types de marqueurs de fluorescence sont distingués et leurs positions sont indiquées dans le Tableau 4-19 : **(1)** les acides humiques (AH), **(2)** les acides fulviques (AF), **(3)** les sous-produits microbiens (SPM) et **(4)** les composés protéiques. La MOD de l'eau brute du Clain se distingue de celle de la Vienne (Figure 4-5) par des indices de fluorescence trois fois moins intenses pour les AH et les AF et une forte intensité des marqueurs SPM et protéiques qui n'étaient visibles qu'après fractionnement pour l'eau de la Vienne.

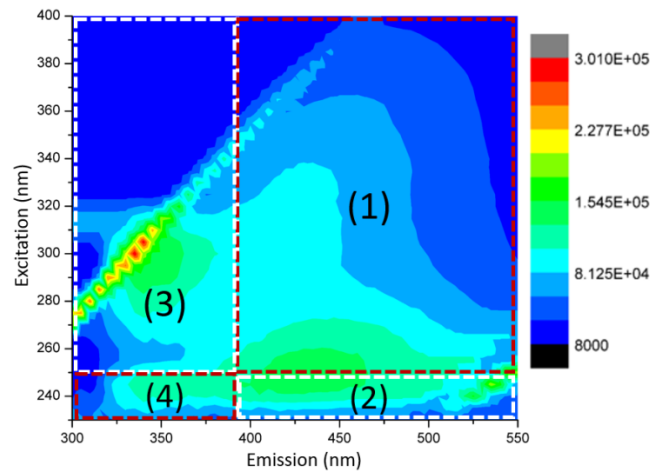


Figure 4-19. Matrices Excitation-Emission (MEE) de la matière organique dissoute de l'eau du Clain

Tableau 4-19. Positions des marqueurs de fluorescence de l'eau du Clain

	Acides Fulviques (AF)	Acides Humiques (AH)	Sous-produits microbiens (SPM)	Acides aminés
Longueur d'onde d'excitation (nm)	250	310	290	245
Longueurs d'ondes d'émission (nm)	400-500	375-475	330-380	325-375
Indices de fluorescence ( $\times 10^6$ )	2,83	1,86	1,39	1,29

V.3.a.i. Evolution des marqueurs de fluorescence en fonction de la dose de traitement

Les indices de fluorescence des quatre marqueurs ont été calculés (Equation 4-2 en Annexe 4-8) après traitement de l'eau du Clain (pH=5,5) par chacun des réactifs pour des doses de traitement entre 0,5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L (Figure 4-20). Les MEE obtenues sont présentées en Annexe 4-8.

Le chlorure ferrique élimine préférentiellement les composés de type acides humiques et acides fulviques ( $\approx 40-60\%$ ) tandis que le chitosan et les hybrides ont un abattement quasiment nul ou faible (jusqu'à 20%) même à fortes doses (Figures 4-20.a et b). Les hybrides les plus réactifs vis-à-vis de ce type de composés sont les hybrides séchés (CS/MMT (F) w=0,5 (d) et MMT/CS (F) w=0,5 (d)) et l'hybride non séché MMT/CS (F) w=0,5 (ud). Le chlorure ferrique s'avère moins réactif vis-à-vis des composés de type sous-produits microbiens et protéiques ( $\approx 50\%$  d'abattement) et est alors aussi performant que les hybrides d'ordre d'ajout MMT/CS (Figures 4-20.c et d). Dans l'ensemble, les hybrides et le chitosan ont des abattements qui fluctuent entre 20 et 60%, ce qui ne permet pas d'établir une potentielle distinction entre ces réactifs. L'étude des marqueurs de fluorescence ne permet pas, à ce stade, d'établir des différences de sélectivité entre les réactifs à base de chitosan. En revanche, il peut être noté que ces réactifs semblent éliminer préférentiellement les composés de type sous-produits microbiens et acides aminés ( $\approx 30\%$ ) tandis que FeCl<sub>3</sub> est plus efficace sur les composés de type acides humiques et fulviques ( $\approx 50\%$ ). Les principales conclusions de ces essais sont présentées dans la Figure 4-29.

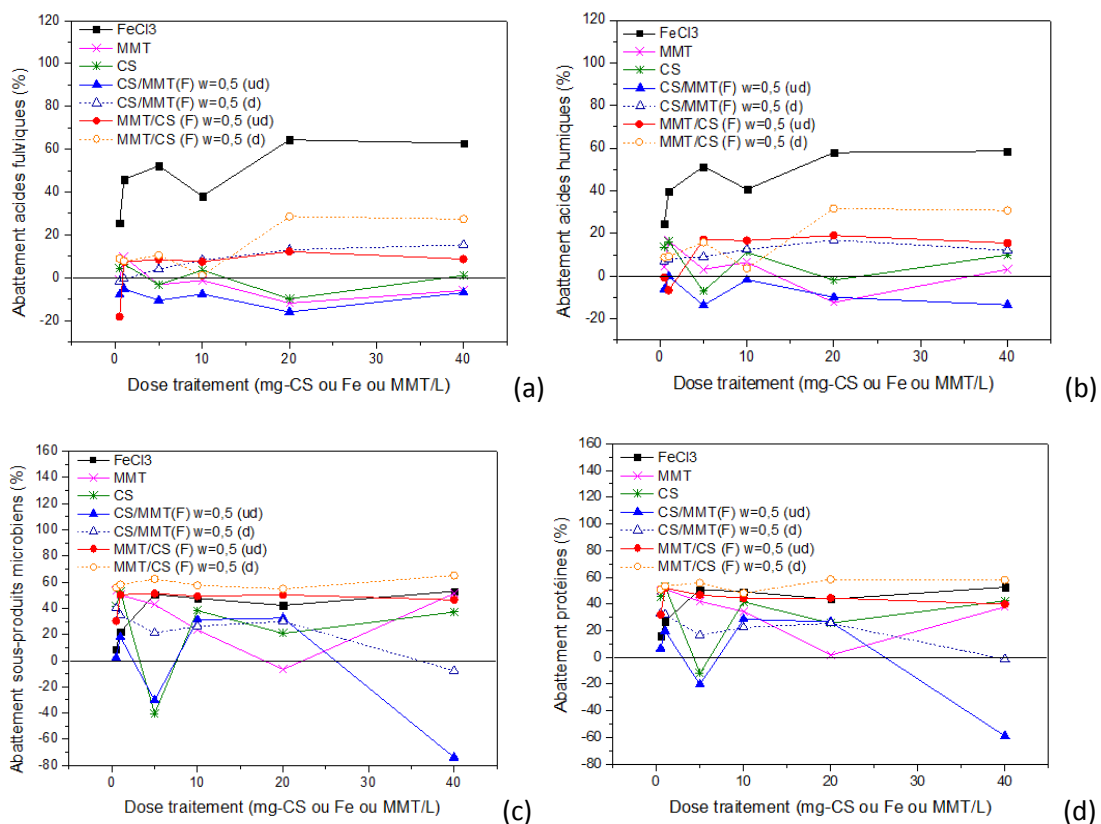


Figure 4-20. Abattements des marqueurs de fluorescence des molécules de type (a) acides fulviques, (b) acides humiques, (c) sous-produits microbiens, (d) composés protéiques après traitement en jar-tests de l'eau du Clain

V.3.a.ii. Détermination de la sélectivité des réactifs par décomposition des matrices excitation-émission (MEE) selon le modèle PARAFAC

Les MEE de l'Annexe 4-8 ont été décomposées par le modèle PARAFAC selon la même méthode que décrite en I.3.b.ii. Le modèle obtenu est issu des données de 42 échantillons (7 réactifs, 6 doses de traitement entre 0,5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) et 97,1% des variations du jeu de données sont expliquées par le modèle. La décomposition de l'eau brute du Clain selon PARAFAC est présentée en Figure 4-21. Deux composantes sont représentées : les composés de types acides humiques et fulviques (composante 1) et les composés de type protéiques et sous-produits microbiens (composante 2).

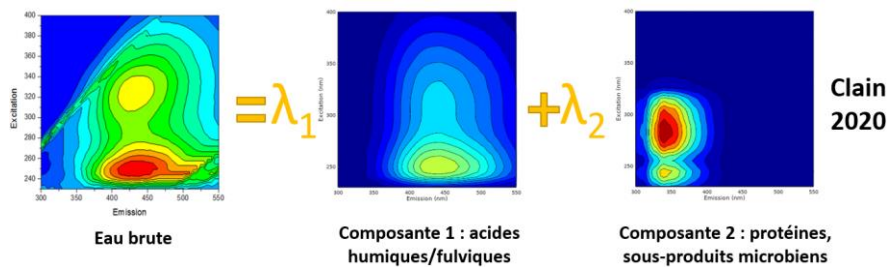


Figure 4-21. Décomposition de la MEE de l'eau du Clain (Mai 2020) selon le modèle PARAFAC en deux composantes

Les abattements de chacune de ces composantes, calculés à partir des variables  $\lambda$ , sont présentés dans la Figure 4-22 en fonction de la dose de traitement utilisée et du réactif employé. Sur les graphiques 4-22.a et 4-22.b, il apparaît que les réactifs à base de chitosan et la montmorillonite sont très peu réactifs vis-à-vis des composés de type acides humiques et fulviques (0-30%) contrairement au  $\text{FeCl}_3$  (50-60%). Parmi les réactifs à base de chitosan, les plus réactifs sont les hybrides non séchés et l'hybride MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d). Ces observations concordent avec l'étude des marqueurs de fluorescence précédemment menée (II.3.b.i). Les graphiques 4-22.c et 4-22.d permettent de constater que les composés de type protéiques et sous-produits microbiens (SPM) sont plus réfractaires à un traitement avec le chlorure ferrique (jusqu'à 50% d'abattement) qu'avec les hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (ud) (50-60%) et MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) (70-75%). Il est également observé que les hybrides dont l'ordre d'ajout est MMT/CS sont plus réactifs (50-75%) que les hybrides de type CS/MMT (0-40%) dans l'élimination des fluorophores présents au sein de la composante 2. L'utilisation du modèle PARAFAC a ainsi permis d'établir quelques distinctions entre les sélectivités des différents réactifs, notamment vis-à-vis des composés de type protéiques et SPM, qui n'étaient pas observables avec le simple suivi des marqueurs de fluorescence. L'ensemble des conclusions tirées de ces essais sont présentés en Figure 4-29.

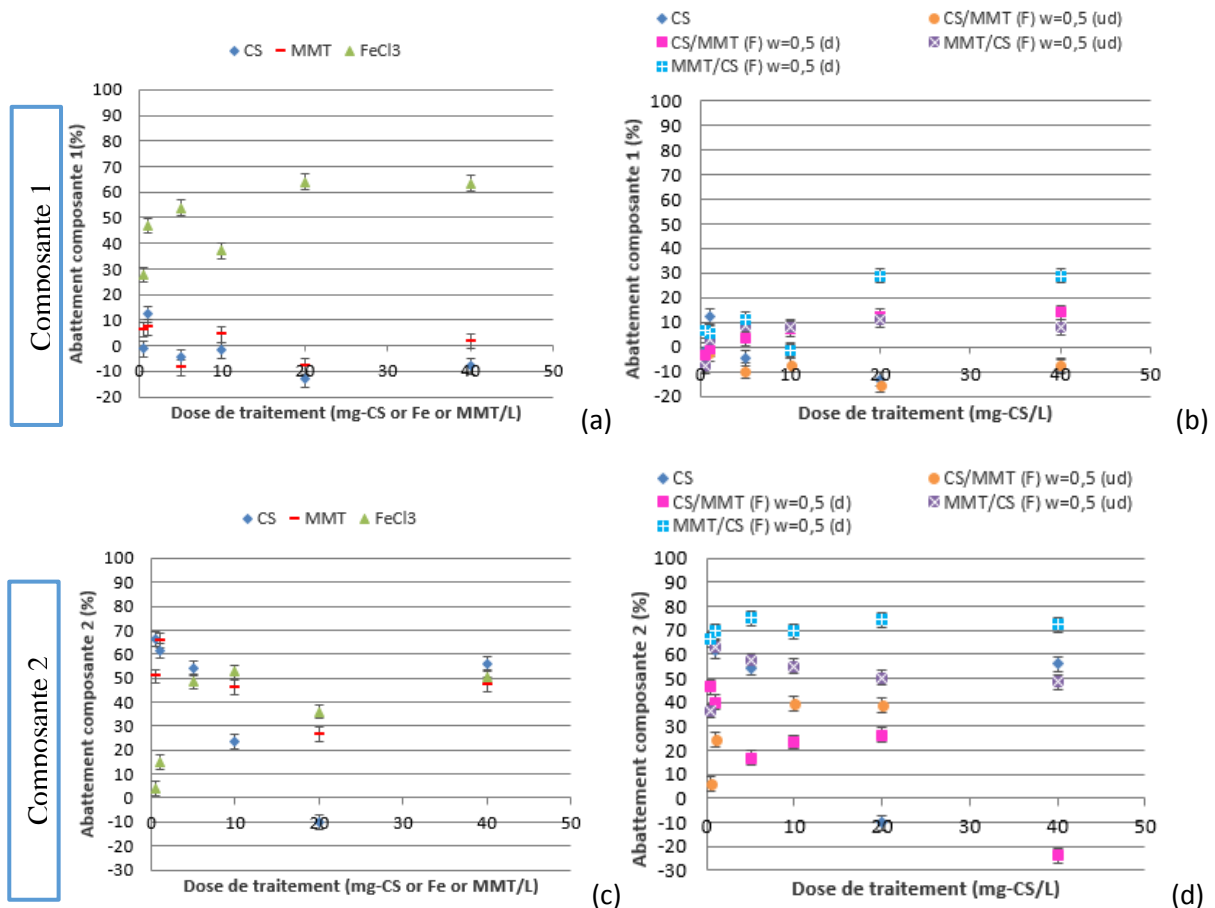


Figure 4-22. Abatement des deux composantes du modèle PARAFAC en fonction de la dose de traitement par les divers réactifs (campagne Mai 2020)

Pour aller plus loin et observer une potentielle distinction entre les sélectivités des réactifs à base de chitosan, un fractionnement sur résines couplé à des analyses en spectroscopie de fluorescence 3D pourrait être envisagé dans des essais supplémentaires sur le même modèle que la Partie 4.1.3.iv.

### V.3.b) Détermination de la sélectivité des réactifs par chromatographie à exclusion stérique (SEC)

Afin d'approfondir l'étude de la sélectivité des différents réactifs testés, les échantillons avant et après traitement ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique couplée avec deux détecteurs, UV et fluorescence, en série. Le même travail analytique a été réalisé que lors des campagnes sur la Vienne, avec dans un premier temps une caractérisation de l'eau brute. Ensuite, un travail d'identification et de quantification des composés éliminés au sein de chaque chromatogramme obtenu a été réalisé à partir du suivi de deux longueurs d'onde en UV (254nm et 280nm) ainsi que quatre couples d'excitation émission de fluorescence. Enfin, la comparaison des résultats obtenus, à deux doses de traitement (faible 1mg/L et optimale 20 mg/L), pour chaque réactif testé, a permis d'apporter des éléments de discussion quant aux potentiels mécanismes intervenants dans l'élimination des MOD et d'étudier la demande en réactif des différents composés éliminés.

## V.3.b.i. Caractérisation des eaux brutes

La Figure 4-23 présente la superposition des signaux UV et de fluorescence obtenus au cours de l'analyse par chromatographie à exclusion stérique des eaux brutes du Clain. De la même manière que pour la Vienne, les composés organiques sont répartis en 4 à 5 pics "majeurs" selon le signal considéré. Par ordre d'élution, ces pics sont situés aux temps de rétention : 19,2 min et 20,3 min (les Hauts Poids Moléculaires type biopolymères/substances humiques); 24,1 min (Moyen Poids Moléculaire de type Building Blocks); 34,3 min (Faible Poids Moléculaire de type LMW acides) et 43,5 min (composés de type LMW neutres). Ces pics coïncident avec ceux déjà observés sur la Vienne, à deux exceptions près. D'une part le pic à 34,3min n'est pas visible sur la Vienne tandis que sur cette dernière un pic situé à 27,7 min se distingue très nettement alors qu'il n'est pas observable sur les chromatogrammes du Clain. De plus, les pics élués autour de 20 min sont mieux résolus sur le Clain, où 3 pics distincts sont visibles en particulier en UV, que sur la Vienne où seuls des épaulements sont présents. Par ailleurs, la zone comprise entre 27 et 42 min est, comme pour la Vienne, constituée de nombreux épaulements faiblement marqués (hormis le pic à 34,3 min) où le signal tend à diminuer très progressivement formant ainsi un continuum. L'ensemble de ces observations confirme donc que certaines grandes "familles" de molécules sont ubiquistes tandis que d'autres composés sont plus spécifiques d'un milieu donné, rendant chaque ressource en eau unique d'un point de vue qualitatif et quantitatif.

Dans un second temps, des différences sont également observables entre les deux ressources en eau au niveau de l'intensité relative des différents pics "majeurs". En effet, pour le Clain, le pic situé à 24,1 min est le plus intense sur les chromatogrammes UV et Fluo 325/425nm. Cependant, ce n'est pas le cas pour les autres couples de longueurs d'onde suivis en fluorescence. A l'inverse, pour la Vienne, quelle que soit la campagne considérée, les pics/épaulement situés autour d'un temps d'élution de 20min sont les plus intenses, et ce quel que soit le signal considéré. Ainsi, bien que les principaux pics "majeurs" soient ubiquistes, leur abondance relative est également propre d'une ressource donnée.

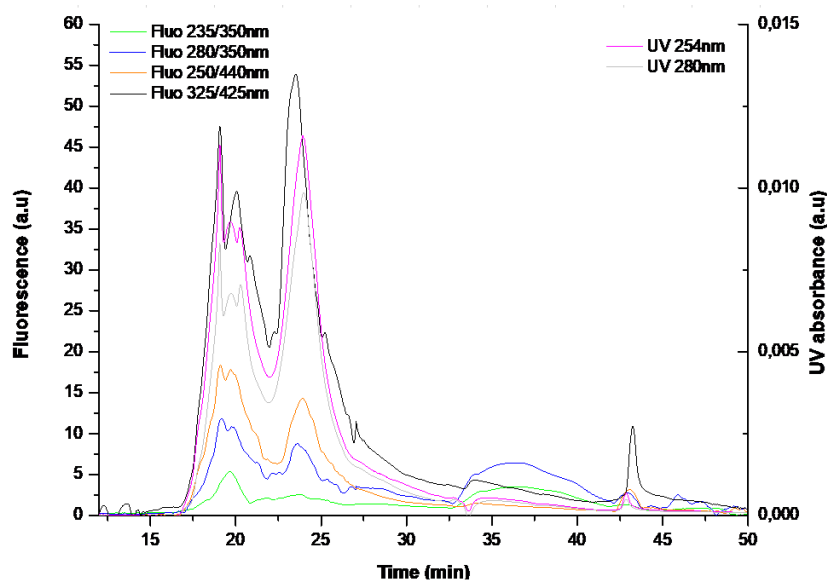


Figure 4-23. Chromatogrammes obtenus par exclusion stérique sur les eaux brutes du Clain lors de la campagne 2020

Le Tableau 4-20 présente 7 ratios calculés à partir de l'intégration complète (méthode des trapèzes) des signaux de chromatographie et du COD (oxydation thermique) des échantillons correspondants, qui permettent d'estimer les principales caractéristiques des propriétés des MON présentes dans l'eau brute du Clain. Une comparaison est également réalisée avec les eaux de la Vienne sous la forme d'un pourcentage d'écart relatif de chaque ratio entre le Clain (utilisé comme référence pour le calcul) et la Vienne.

D'un point de vue quantitatif, les eaux du Clain sont peu chargées en matières organiques, ce qui est généralement le cas des eaux de rivières fortement minéralisées. Elles sont caractérisées par de faibles ratios UV254, UV280, Fluo 250/440 et Fluo 325/425 sur COD, comparativement aux eaux de la Vienne (environ -50%). A l'inverse, les ratios Fluo 235/350 et Fluo 280/350 sur COD sont bien plus élevés dans le cas du Clain (de 30 à 50%). Ceci confirme la forte contribution des structures protéiques et d'origine microbienne par rapport aux structures aromatiques polycycliques de types humiques et fulviques, qui proviennent plutôt d'un apport allochtone du bassin versant. Ces observations peuvent se justifier par le fait, d'une part, que le prélèvement a été réalisé pendant la période estivale alors que le Clain connaît généralement des étiages marqués et que les précipitations sont faibles (Jaffé *et al*, 2008 ; Hong *et al*, 2012). D'autre part, le point de prélèvement est localisé à environ 1 km en aval du rejet des eaux traitées de la station d'épuration de Ligugé, ce type d'eau présentant des contributions protéiques et microbiennes importantes (Quaranta *et al*, 2012).

Tableau 4-20. Caractérisation des MON dans les eaux brutes du Clain sur la campagne 2020 par différents ratios UV/COD ou Fluorescence/COD et pourcentage d'écart par rapport à la moyenne des ratios de la Vienne

Ratios	COD (mg- C/L)	$\frac{UV\ 280nm}{UV\ 254nm}$	$\frac{UV\ 254nm}{COD}$	$\frac{UV\ 280nm}{COD}$	$\frac{Fluo\ 235/350}{COD}$ (protéique)	$\frac{Fluo\ 280/350}{COD}$ (SPM)	$\frac{Fluo\ 250/440}{COD}$ (AF)	$\frac{Fluo\ 325/425}{COD}$ (AH)
Clain 2020	2,2	0,80	0,0317	0,0253	31	68	58	168
Ecart* (%)	-52	5	-45	-42	55	32	-49	-50

\*écart donné en pourcentage par rapport à la moyenne des ratios obtenus pour la Vienne (calcul :  $(Ratio\ Clain - Ratio\ moyen\ Vienne) / Ratio\ Clain \times 100$ )

Le Tableau 4-21 présente une analyse des principaux pics et épaulements mis en évidence sur les chromatogrammes obtenus pour chaque signal UV ou de fluorescence suivi sur l'eau brute du Clain. De nombreuses similitudes existent avec les eaux brutes de la Vienne. En effet, les principaux pics identifiés sont présents dans les deux types de ressources, à quelques exceptions près.

Quelques différences sont observables, en particulier au niveau du nombre total de pics/épaulements identifiés dans les chromatogrammes et de l'abondance relative des pics "majeurs". Ainsi, dans le cas du Clain, un faible nombre de pics et épaulements a pu être mis en évidence notamment au niveau de l'UV (environ 20 contre une trentaine pour la Vienne). Cette baisse importante peut s'expliquer par deux phénomènes : d'une part l'intensité des signaux mesurés est beaucoup plus faible dans le cas du



Clain comparativement à la Vienne et certains pics/épaulements ne pourront pas être dissociés du bruit de fond et, d'autre part, le COD de l'eau brute étant également beaucoup plus faible, certains composés peuvent être absents en particulier parmi les AH et principalement AF dont les nombres de pics identifiés ont également diminué et qui sont connus pour absorber dans l'UV et en être des contributeurs importants. A l'inverse, le nombre de pics/épaulements mis en évidence au niveau du signal de fluorescence 235/350nm (type protéiques) est significativement plus important sur le Clain, en relation avec un ratio Fluo 235/350 sur COD beaucoup plus élevé. La diversité de ces composés est ainsi plus marquée sur cette ressource, en accord avec une allure de chromatogramme obtenu pour ce signal très différente, principalement dans la zone de temps de rétention 32 à 42 min.

Enfin, bien que les principaux pics soient présents au sein des deux types de ressources, leur abondance relative est significativement différente. Pour le Clain, l'abondance relative des composés dont les temps de rétention sont compris entre 18-20min (Hauts poids moléculaires) varie de 17 à 52% selon le signal considéré (contre 25-53% sur la Vienne). Pour des temps de rétention de 20-30min (composés de Moyen poids mol.), l'abondance est de 12 à 43% (24-41% sur la Vienne). Au-delà de 30min (composés LMW), des abondances relatives de 4 à 25% sont relevées (environ 5% sur la Vienne, quel que soit le signal). La répartition des composés répondant en fluorescence à 235/350nm (type protéique) et 280/350nm (type SPM) s'est ainsi décalée pour le Clain vers les très faibles poids moléculaires (< 0,2 kDa ou 3,2 kDa selon l'étalonnage considéré). Pour les signaux AH/AF, la majorité des composés identifiés sont localisés dans la zone intermédiaire alors qu'ils étaient pour près de la moitié d'entre eux de hauts poids moléculaires dans le cas de la Vienne.

En conclusion, l'eau brute du Clain présente une diversité et quantité moindre de composés correspondants aux AH/AF tandis que son caractère protéique est plus marqué. Dans l'ensemble, comparativement à la Vienne, les composés organiques présents sur le Clain sont de poids moléculaires plus faibles et/ou présentent davantage de charges électriques susceptibles d'interagir avec les groupements fonctionnels de la phase stationnaire du système chromatographique.

Partie 4. Etude des eaux naturelles

Tableau 4-21. Occurrence et abondance relative (incertitude  $\pm 5\%$ ) des principaux pics et épaulements identifiés dans les eaux brutes du Clain lors de la campagne 2020, pour chacune des longueurs d'ondes suivies au cours des analyses par chromatographie à exclusion stérique

Campagne			Clain 2020						Présence (P) ou absence (A) dans au moins un chromatogramme de la Vienne
Longueurs d'onde			UV 254	UV 280	Fluo 235/350	Fluo 280/350	Fluo 250/440	Fluo 325/425	
Nombre de pics (ou épaulements) identifiés			19	21	31	19	20	18	
Tr (min)	MW <sup>1</sup> (kDa)		Abondance relative (%) = Aire pic/Σaires pics identifiés x 100						
18,5	20,9	4,6	10	8	5	5	6	6	P
19,2	18,7	3,9	19	13	4	12	11	Nd	P
19,4	18,0	3,7	nd	nd	nd	nd	nd	11	A
19,8	16,9	3,3	12	9	6	nd	8	Nd	P
20,1	16,1	3,1	nd	nd	nd	11	nd	Nd	P
20,3	15,6	2,9	11	7	2	nd	nd	9	P
20,7	14,6	2,6	nd	nd	nd	6	nd	Nd	P
21,4	13,0	2,2	10	6	2	6	8	5	P
23,2	9,7	1,4	nd	7	3	7	6	14	P
24,1	8,4	1,1	11	15	4	8	7	16	P
25,9	6,2	0,7	4	3	3	nd	17	6	P
27,0	5,2	0,5	6	3	nd	nd	4	2	P
33,8	1,7	< 0,2	1	1	nd	5	nd	Nd	A
34,4	1,5	< 0,2	1	1	5	nd	1	1	A
35,8	1,2	< 0,2	nd	nd	11	5	nd	Nd	P
37,3	1,0	< 0,2	1	1	7	4	1	Nd	P
43,2	0,4	< 0,2	1	1	2	2	2	3	P
Somme pics d'intérêt			78	68	49	66	70	67	-

<sup>1</sup>la première valeur est relative à l'étalonnage avec les protéines, la seconde à celui avec les PSS

Les valeurs en **bleu** correspondent aux pics dont les aires sont utilisées pour estimer la sélectivité des différents réactifs (correspondant aux flèches noires sur la Figure 4-25)

V.3.b.ii. Détermination des abattements globaux : étude de la sélectivité des différents réactifs vis-à-vis de chaque signal en UV et fluorescence

La Figure 4-24 présente les pourcentages d'abattement obtenus pour chaque réactif étudié, à deux doses de traitement (1 et 20 mg/L), sur les différents signaux UV et de fluorescence suivis.

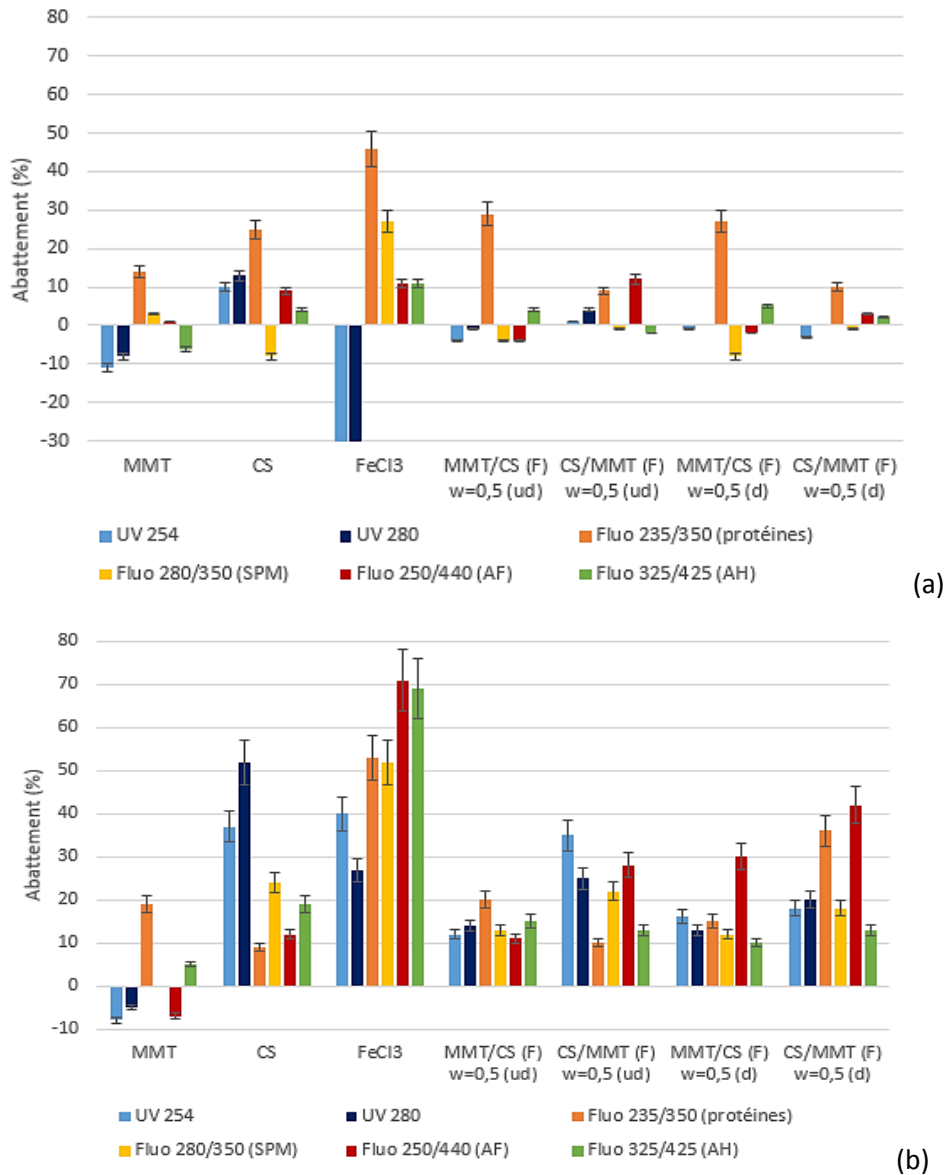


Figure 4-24. Pourcentages d'abattements globaux (intégration de la totalité du chromatogramme par la méthode des trapèzes) sur les différentes longueurs d'ondes suivies en UV et fluorescence, obtenus avec chaque réactif testé, à (a) 1 mg-MMT ou Fe ou CS/L et (b) 20 mg-MMT ou Fe ou CS/L

Des tendances similaires à celles déjà observées sur la Vienne sont identifiables. En effet, quel que soit le signal considéré, le FeCl<sub>3</sub> reste le réactif le plus efficace, avec encore une fois une meilleure affinité pour les marqueurs de fluorescence correspondant aux AH et AF, en accord avec les tendances des résultats issus de la mesure des paramètres globaux (80-90% sur UV 254nm) et des analyses par

spectrofluorimétrie 3D (abattements sur marqueurs AH et AF : 60%, sous-produits microbiens et type protéique : 50% ; composante C1 : 60% ; C2 : 30-50%) réalisées lors des jar-tests. De la même manière que lors de la campagne 2019 sur la Vienne, un phénomène d'interférence sur la mesure de l'UV à 254nm et à 280nm probablement dû à la présence de fer dissous dans l'eau traitée semble se produire à la dose de traitement de 1 mg-Fe/L, avec laquelle des abattements très négatifs sont relevés.

La MMT n'a quasiment pas d'impact sur l'élimination des MON, hormis sur la fluorescence des composés protéiques, pour laquelle une faible réduction du signal (environ 15%) est observable, ce qui n'était pas le cas avec l'eau de la Vienne. Ces résultats sont en accord avec les analyses des marqueurs de fluorescence 3D (30-50%) tandis que l'abattement sur la composante C2 issue du modèle PARAFAC était trop erratique pour conclure. Cette observation confirme donc la différence significative de composition des MON, en particulier sur cette fraction, entre les deux types de ressources. Les propriétés de sorption de l'argile sont ainsi très sélectives et ne s'expriment que vis-à-vis de certains types de composés bien définis. Cependant, les résultats obtenus sur l'UV 254nm ne concordent pas avec ceux obtenus sur les analyses globales (60% abattement UV).

Les réactifs à base de chitosan présentent des performances faibles dans l'ensemble, autour de 15-30% à la dose de 20 mg-CS/L. Le chitosan seul semble toutefois légèrement plus efficace que les hybrides sur les paramètres UV 254nm et UV 280nm. A l'inverse, les hybrides séchés présentent de meilleures performances sur les marqueurs de types AF (30-42% d'abattement). Tout comme la première campagne sur l'eau de la Vienne, les abattements sur les signaux de fluorescence correspondant aux marqueurs protéiques et sous-produits microbiens ne sont pas significativement négatifs pour le chitosan seul et les hybrides non séchés. Par contre, les résultats obtenus au niveau de l'UV ne concordent pas avec ceux obtenus lors des analyses de paramètres globaux après jar-tests (abattement UV 254nm : 40-60%). Ils ne concordent pas non plus avec les abattements observés sur les composantes du modèle PARAFAC, qui semble donc n'avoir pas réussi à transcrire fidèlement les informations du jeu de données obtenues sur le Clain, ni avec le suivi des indices de fluorescence. Ce phénomène pourrait s'expliquer par les faibles valeurs d'intensité mesurées, qui conduisent à de fortes incertitudes sur les résultats, matérialisées au travers de la forte variabilité (caractère erratique en fonction de la dose de traitement) observable sur les courbes de la partie II.3.a.ii.

D'un point de vue général, les performances du procédé sont moins bonnes, quels que soient les réactifs et les signaux considérés, sur l'élimination des MON du Clain comparativement à la Vienne. Pourtant, une forte minéralisation de l'eau est plus favorable au phénomène de coagulation, par compression de la double couche. Cependant, il semble que les propriétés intrinsèques des MON aient plus d'influence sur les performances du  $\text{FeCl}_3$  que la force ionique du milieu et que la faible charge organique de l'eau brute soit plutôt un élément négatif. Pour les réactifs à base de chitosan, il semble plus compliqué de prédire l'impact de la force ionique sur les performances du procédé. En effet, une force ionique élevée peut favoriser les mécanismes d'élimination des composés dissous par le CS grâce à un effet de pontage ou en limitant la formation de liaisons hydrogènes intra-moléculaires (Li *et al*, 2013), tandis que dans le même temps, l'écrantage des charges électriques du CS tend à le faire précipiter (Tanaka *et al*, 2014). De plus, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  présents en abondance peuvent déstabiliser les hybrides, ce qui n'est *a priori* pas propice au bon fonctionnement du procédé d'après les résultats obtenus dans la Partie 3. Par ailleurs, d'après les résultats déjà décrits sur les eaux de la Vienne, la présence en abondance de composés d'origine microbienne n'est favorable à une bonne élimination

des MON ni pour le  $\text{FeCl}_3$ , ni pour les réactifs à base de chitosan. Ce dernier paramètre semble donc déterminant, quel que soit le réactif considéré.

L'ensemble des conclusions tirées de ces résultats est présenté dans le bilan en II.2.3.d et le Tableau 4-23 qui fait une synthèse des informations obtenues en SEC.

*V.3.b.iii. Détermination de la sélectivité des réactifs vis-à-vis des composés présents au sein de chaque signal en UV ou fluorescence suivi*

- Influence du type de réactif

Les Figures 4-25 et 4-26 montrent la superposition des chromatogrammes obtenus pour chaque signal suivi, avant et après traitement par les différents réactifs à une dose de 20 mg-Fe ou CS/L, lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020. Comme cela a été fait pour la Vienne (paragraphe I.3.b.ii), l'impact du traitement par les différents réactifs sur les principaux pics/épaulements de chaque signal (matérialisés par des flèches noires sur les chromatogrammes) sera discuté sur la base de l'aspect visuel des chromatogrammes et des pourcentages d'abattement calculés grâce à l'algorithme de déconvolution mis en œuvre.

Les Figures 4-25.a et b présentent les chromatogrammes issus des analyses UV 254nm. Dans le cas du Clain, comme pour la Vienne, le chlorure ferrique reste le réactif le plus efficace. Ainsi, pour des composés de haut et moyen poids moléculaire ( $t_r=18-27\text{min}$  ; HMW et MMW), des abattements de 36 à 71% ont pu être obtenus, avec de meilleures performances sur les composés de plus hauts poids moléculaires. Le pic à 24,1min (composés type Building Blocks) présente quant à lui un abattement plus limité. Cependant, il est encore noté que les composés de faibles poids moléculaires ( $t_r > 27\text{min}$ ) sont très peu éliminés, et ce quel que soit le réactif considéré par ailleurs (environ 10%). Pour ce qui concerne les réactifs à base de chitosan, les composés élués à 24,1min sont, à l'image du  $\text{FeCl}_3$ , faiblement éliminés (6-15%). Vis-à-vis de ces composés, il n'y a pas de différence significative entre le chitosan seul et les hybrides séchés. Les hybrides non séchés semblent pour leur part présenter plus de variabilité. En effet, les hybrides d'ordre d'ajout MMT/CS impactent peu le pic à 24,1min tandis que l'ordre inverse (CS/MMT) a obtenu les meilleures performances, ce qui a par ailleurs également été le cas sur le massif de pics 19,2 à 20,3min (environ 40% pour CS/MMT contre 20% pour l'ordre inverse). Sur l'ensemble des réactifs à base de chitosan, le pic à 19,8min a été le plus facilement éliminé, tandis que celui à 19,2min, comme cela a déjà été observé sur la Vienne, présente des abattements plus faibles. Il semble également que le séchage impacte la réactivité des hybrides car le massif de pics à 19,2-20,3 min est moins bien éliminé dans ce cas (peu importe l'ordre d'ajout, environ 10-15% d'abattement) comparativement à leurs homologues non séchés et au chitosan seul. Sachant qu'il s'agit de composés de hauts poids moléculaires, cela pourrait s'expliquer par un effet d'encombrement stérique couplé à un problème d'accessibilité aux chaînes de polymère pour ces hybrides séchés qui ne présentent qu'une faible fraction de chitosan sous forme libre, celui-étant visiblement très réactif par rapport à ces composés. Sachant que l'hybride CS/MMT non séché est celui qui présente la plus forte proportion de CS libre parmi les hybrides préparés, et qu'une possible augmentation de la charge colloïdale via le couplage avec l'argile (et l'éventuelle déstabilisation du matériau en présence d'une matrice riche en cations divalents) est susceptible de favoriser la floculation, ceci pourrait expliquer les meilleures performances de cette préparation.

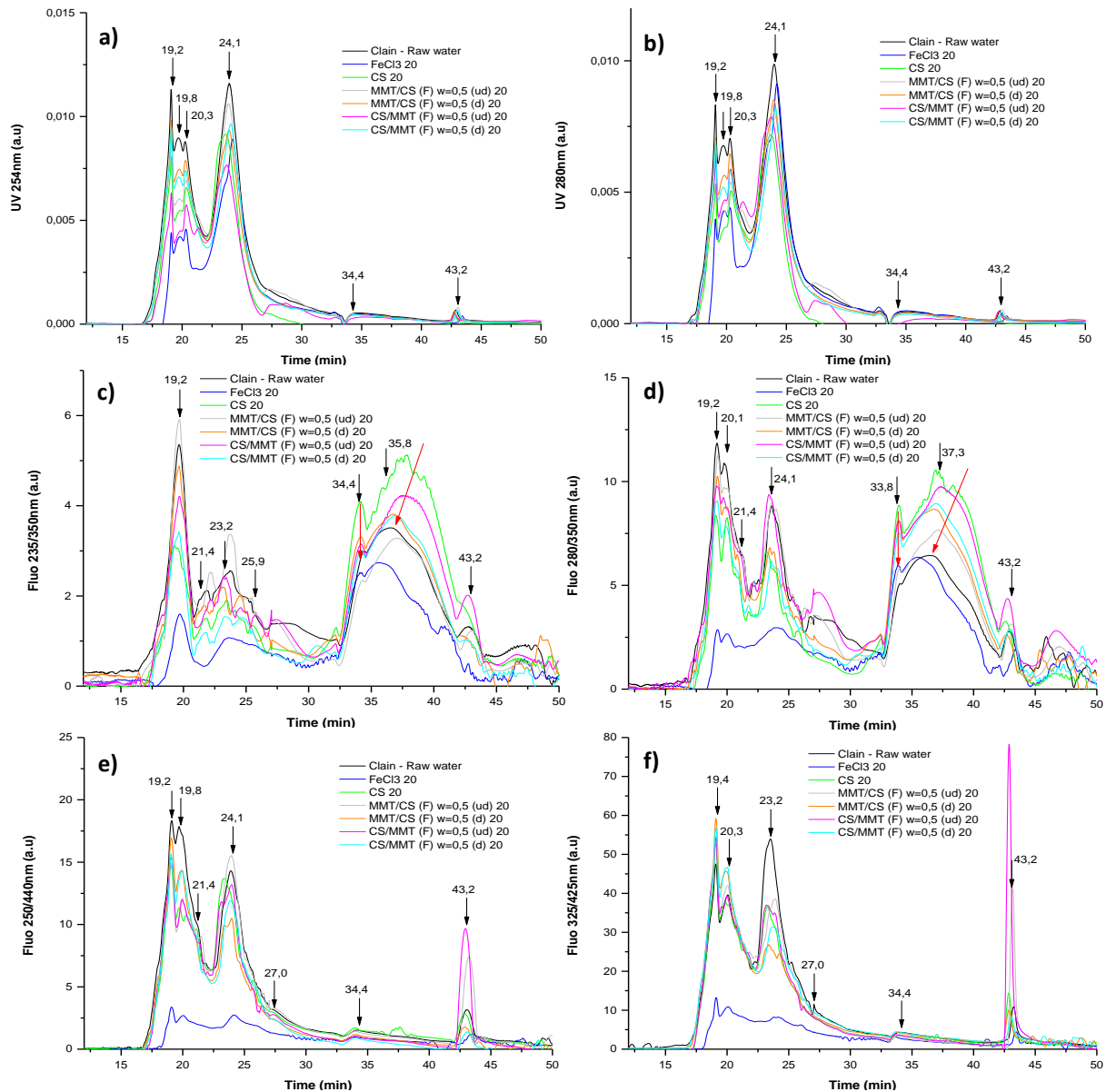


Figure 4-25. Chromatogrammes obtenus lors de la campagne 2020 sur les eaux brutes du Clain et traitées par différents réactifs à la dose de 20 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde 254 nm (a) et 280 nm (b) pour l'UV et aux longueurs d'onde d'excitation/émission 235/350 nm (c), 280/350 nm (d), 250/440 nm (e) et 325/425 nm (f) pour la fluorescence. Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.

Au regard des marqueurs de fluorescence protéiques (Figure 4-25.c), le FeCl<sub>3</sub> est le réactif le plus performant, en particulier vis-à-vis des protéiques de HMW (tr=19,2min) (65%). Parmi les réactifs à base de chitosan, le polymère utilisé seul et l'hybride CS/MMT séché semblent avoir un impact significatif sur ces composés (15-30% d'élimination). FeCl<sub>3</sub> est également le seul réactif présentant un abattement significatif des composés intermédiaires (tr=21 et 32min), ainsi que des composés protéiques de petites tailles (tr=34,4 et 35,8min). D'ailleurs, les eaux brutes du Clain se distinguent nettement de la Vienne par l'abondance de ces composés. En effet, les profils chromatographiques de

la Vienne et du Clain sont relativement similaires au niveau des signaux dans l'UV et de fluorescence des marqueurs AH et AF mais sont très différents pour les marqueurs protéiques et sous-produits microbiens. La Vienne présente une abondance de composés protéiques de poids moléculaires élevés tandis que le Clain se caractérise avec un pic majeur à 19,2min (HMW), un massif centré autour de 23min (MMW) et la majorité des composés protéiques sont de faibles poids moléculaires. Les réactifs à base de chitosan n'ont pas d'impact sur ces derniers.

Le suivi de la fluorescence à 280/350nm permet d'apporter des renseignements sur les composés d'origine microbienne (Figure 4-25.d). En effet, les profils chromatographiques des eaux brutes du Clain, bien que similaires, présentent des différences notables entre ces longueurs d'onde, en particulier au niveau du pic à 19,2min et du pic à 24,1min qui est très marqué en fluorescence à 280/350nm mais pas à 235/350nm. Le  $\text{FeCl}_3$  présente des abattements très significatifs (63-80%) sur l'ensemble des composés de haut poids moléculaire ( $t_r=19$  et 24min) mais n'a pas d'impact sur les plus petites molécules ( $t_r=32$  et 42min) (<10%). Comme cela avait été observé pour les marqueurs de fluorescence protéiques, le chitosan seul et l'hybride CS/MMT séché ont présenté les meilleures performances sur l'ensemble des composés de HMW (11-45%). Il peut cependant être remarqué que le séchage des hybrides semble permettre l'élimination des composés intermédiaires ( $t_r=24,1$ min) car des abattements de l'ordre de 10-45% ont été relevés, tandis que ces composés ne sont pas bien éliminés par les hybrides non séchés (5-15%).

Le chlorure ferrique présente de très bons abattements sur l'ensemble des composés de hauts poids moléculaires de type acides fulviques (70-82%) (Figure 4-25.e). Par contre, comme cela a déjà été noté lors des campagnes sur la Vienne, les composés LMW sont très peu éliminés. De la même manière, les réactifs à base de chitosan ne présentent pas une meilleure affinité vis-à-vis de ces composés. A la différence des sels de fer, l'ensemble des réactifs à base de chitosan montre une élimination préférentielle des composés élués à 19,8min (environ 20-35% d'abattement, les hybrides séchés étant les moins performants) comparativement aux molécules de tailles plus importantes ( $t_r=19,2$ min) où les performances sont restées limitées à 15-20%. Le chitosan seul et les hybrides non séchés semblent très peu efficaces (<10%) sur les composés élués à 24,1min, tandis que les hybrides séchés semblent relativement plus efficaces (20-30%). Cette différence n'avait pas été observable pour les campagnes réalisées sur la Vienne, où des performances similaires avaient été obtenues pour l'ensemble des réactifs à base de chitosan (50-60%).

Enfin, les profils chromatographiques étant très similaires entre les signaux de fluorescence à 250/440 (acides fulviques) et 325/425nm (acides humiques), peu d'informations complémentaires sont apportées, hormis le fait que les abattements des composés élués à 19,4 et 20,3min sont bien plus faibles (15 % lorsqu'ils sont quantifiables) que ceux observés pour la fluorescence à 250/440nm, pour l'ensemble des réactifs à base de chitosan (Figure 4-25.f). Ceux-ci ne présentent donc qu'une très faible affinité vis-à-vis de ce type de composés dans le Clain. Comparativement à la Vienne, cette affinité est bien plus faible car des abattements de 30-50% avaient tout de même pu être obtenus. Ceci indiquerait donc soit que la force ionique est un paramètre défavorable pour la sorption de ces composés (probablement par effet d'écrantage de charge voire par compétition), soit que même si les temps de rétention des composés sont similaires entre les différentes ressources étudiées, leurs propriétés peuvent tout de même différer. Ce dernier point confirmerait donc que malgré des similitudes structurales, les MON resteraient spécifiques d'une ressource en eau donnée. Le  $\text{FeCl}_3$ , quant à lui, montre de bonnes performances quel que soit le poids moléculaire des composés (abattements entre

64 et 87%). Les mécanismes intervenant dans l'élimination des MON semblent donc bien différents entre les sels de fer et les réactifs hybrides. Les sels de fer présentent ainsi un spectre d'action plus large.

En résumé :

Tableau 4-22. Principales informations de la sous-partie II.3.b.ii

	UV	Fluo
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	36-71% éliminés de HMW+MMW ≈10% LMW	65% composés protéiques HMW, réactif avec MMW et LMW 63-80% SPM HMW et >10% pour SPM LMW 70-82% des AF HMW
<b>Réactifs à base de chitosan</b>	6-15% MMW type Building blocks Composés de HMW : 20-40% pour CS et hybrides non séchés ; 10-30% pour hybrides séchés	10-30% protéiques HMW 11-45% des SPM HMW, 10-15% des SPM MMW pour hyb. non séchés et 5-15% SPM MMW pour hyb. séchés 15-35% des AF HMW et 10-30% des AF MMW Très peu réactifs avec AH

L'ensemble des conclusions tirées de ces résultats est présenté dans le bilan en II.2.3.d et le Tableau 4-23 qui fait une synthèse des informations obtenues en SEC.

- Influence de la dose de traitement

Des informations complémentaires vis-à-vis des mécanismes impliqués dans l'élimination des MON sont obtenues grâce à l'étude de l'influence de la dose de traitement appliquée (1 ou 20 mg-Fe ou CS/L) avec les différents réactifs testés. Selon le même raisonnement déjà utilisé lors des campagnes sur la Vienne, l'impact de chaque réactif à ces doses de traitement sera discuté la base de l'observation visuelle des chromatogrammes, en particulier au niveau des principaux pics/épaulements, matérialisés par une flèche noire. Les Figures 4-26, 4-27 et 4-28 présentent la superposition des chromatogrammes obtenus pour l'ensemble des signaux étudiés, avant et après traitement par les différents réactifs, aux deux doses appliquées (faible dose en pointillés et dose élevée en traits pleins).

D'après les Figures 4-26.a, c et e (UV254 nm), les doses de réactif à 1 mg-CS/L mises en œuvre sont inefficaces pour l'ensemble des hybrides séchés et pour l'hybride MMT/CS non séché. Le comportement très similaire du chitosan seul et de l'hybride CS/MMT non séché est encore une fois souligné et mis en relation avec la plus grande proportion de chitosan libre retrouvé au sein de cette préparation. Pour ces deux réactifs, une faible dose ne permet d'abattre significativement que les



composés élués à 19,8 et 20,3min. Les molécules éluées à 19,2 et 24,1min nécessitent ainsi davantage de réactif pour être traitées. Par ailleurs, pour la version séchée de l'hybride CS/MMT, l'absence de réactivité à 1mg-CS/L semble donc confirmer que les hybrides séchés sont moins réactifs et nécessitent une dose de traitement plus élevée pour parvenir au même niveau d'abattement des MON. L'ensemble des observations faites à partir des chromatogrammes en UV à 254nm est confirmé en UV à 280nm (Figure 4-26.b, d et f).

Comme déjà observé pour les signaux dans l'UV, les Figures 4-27.a, c et e (composés de type protéiques), le chitosan et l'hybride CS/MMT non séché sont les seuls à présenter un abattement (faible) à la dose de 1 mg-CS/L. Pour autant, l'augmentation de la dose de traitement à 20 mg-CS/L pour ces deux réactifs ne permet pas d'amélioration significative des performances. Il semble également que l'augmentation de l'intensité de fluorescence observée dans la zone d'élution 32-42min soit liée à la dose de chitosan appliquée, car les aires des pics en question augmentent lorsque la dose de chitosan augmente de 1 à 20 mg-CS/L, ce qui constitue un argument supplémentaire en faveur de la formation de complexes chitosan dissous-composés protéiques de faibles poids moléculaires.

Les hybrides sont très peu réactifs vis-à-vis des marqueurs de sous-produits microbiens à la dose de 1 mg-CS/L (Figures 4-27.b, d et f). Ainsi, aucune information nouvelle ne peut être apportée quant à leur réactivité. Pour le chitosan seul, les faibles doses semblent éliminer d'abord les composés de hauts poids moléculaires, tandis que l'augmentation du taux de traitement n'améliore pas les performances vis-à-vis de ces composés. Dans le même temps, cette augmentation de la dose de traitement élimine spécifiquement les composés élués à 24,1min qui n'étaient pas du tout éliminés à 1mg-CS/L. Ainsi, il semble que ces composés ne peuvent être éliminés que lorsque la demande en coagulant des composés de hauts poids moléculaires ( $t_r=19-20$ min) a été satisfaite.

Les mêmes observations peuvent être faites sur les Figures 4-28.a, c et d (composés AF) que sur l'UV à 254 et 280nm. Ainsi, quel que soit le réactif considéré ( $FeCl_3$ , chitosan ou hybrides), les composés élués à 19,2min présentent une demande en réactif plus importante.

Enfin, au couple de longueurs d'onde 325/425 nm (composés type AH), l'ensemble des échantillons traités à 1 mg-CS/L (hybrides et polymère seul) présente une augmentation de l'intensité de fluorescence dans la zone 18-20min (Haut poids mol.), qui est encore plus marquée que celle déjà mise en évidence sur le couple 250/440nm (Figure 4-28.b, d et f). Dans le même temps, ces échantillons présentent tous une diminution significative de l'intensité de fluorescence au temps d'élution 23,2min. Il peut être mis en hypothèse qu'il y a formation de complexes entre le chitosan libre dissous et les composés de type AH qui ne parviennent pas à être éliminés à une si faible dose de traitement. Concernant le chlorure ferrique, le même genre de mécanisme semble se produire à faible dose de traitement avec une augmentation de l'intensité de fluorescence entre 18-20min et une élimination importante du pic à 23,2min. Avec l'augmentation de la dose de traitement, les mécanismes s'orienteraient davantage vers une précipitation avec piégeage des composés organiques car l'ensemble des composés élués entre 18 et 30min est très bien éliminé.

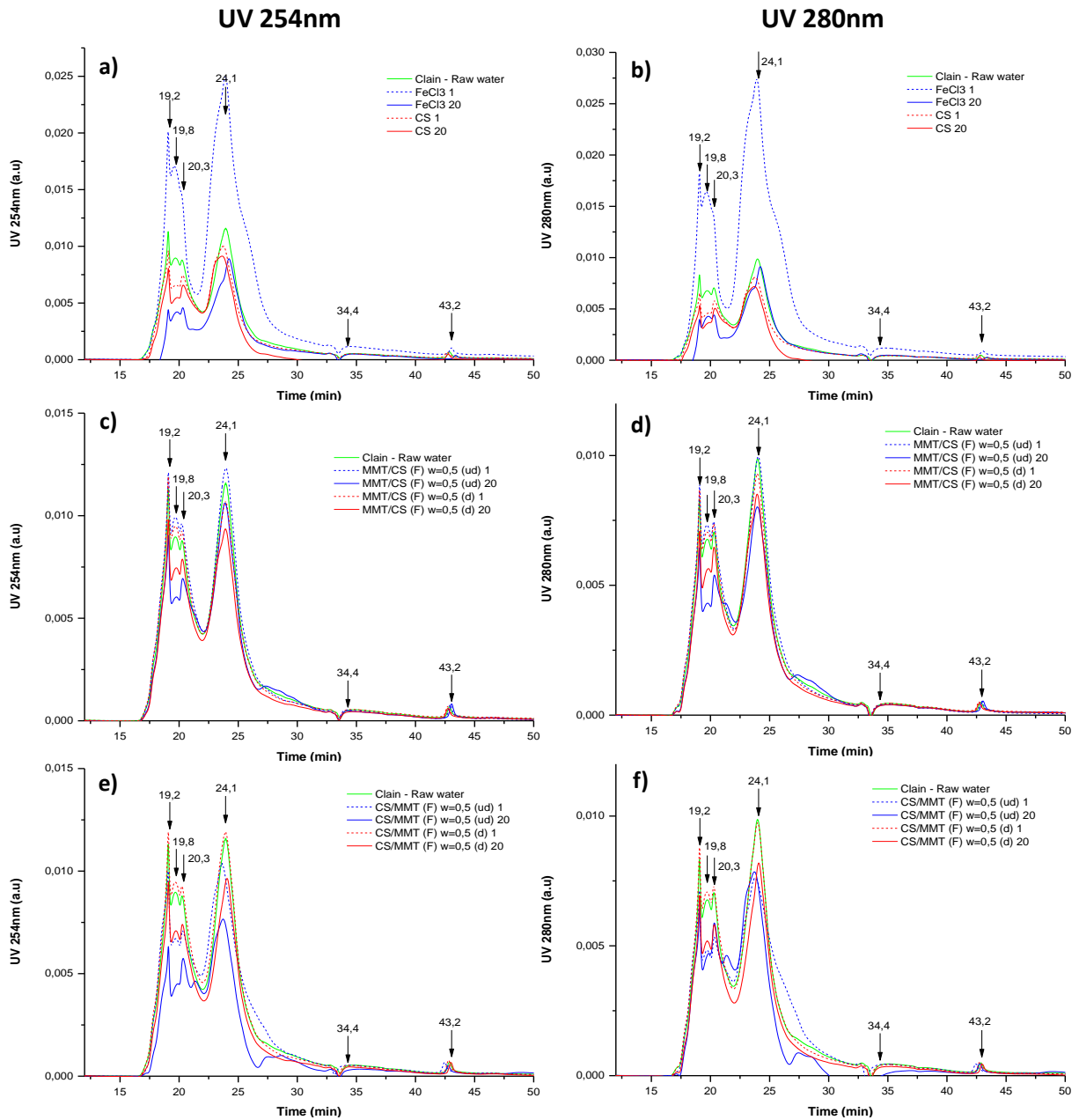


Figure 4-26. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 254nm (colonne de gauche) et dans l'UV 280nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl<sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e et f).

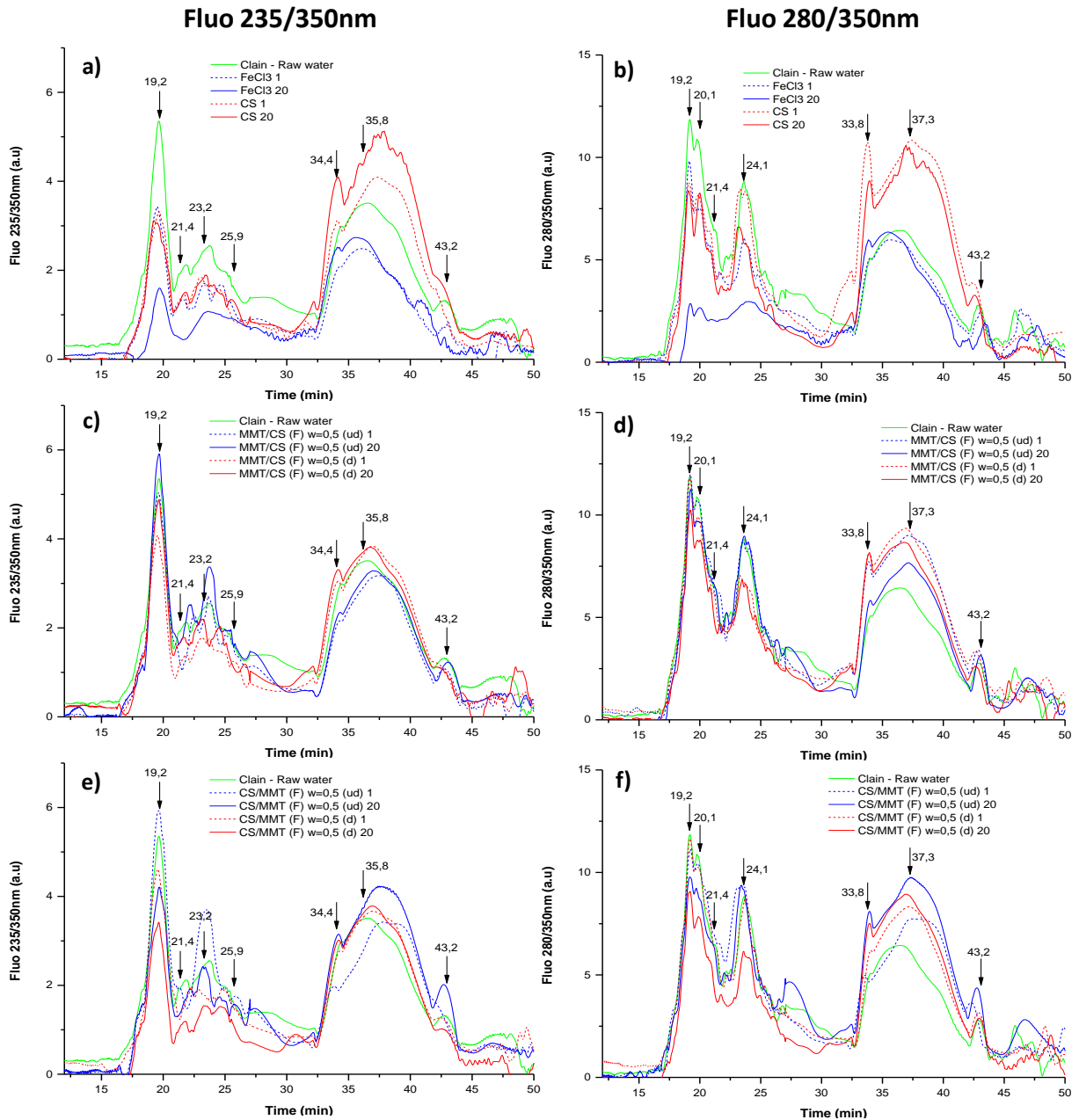


Figure 4-27. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 235/350nm (colonne de gauche) et Fluorescence à 280/350nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés :  $\text{FeCl}_3$  et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (ud) 1 et (ud) 20 (c et d) et hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (e et f).

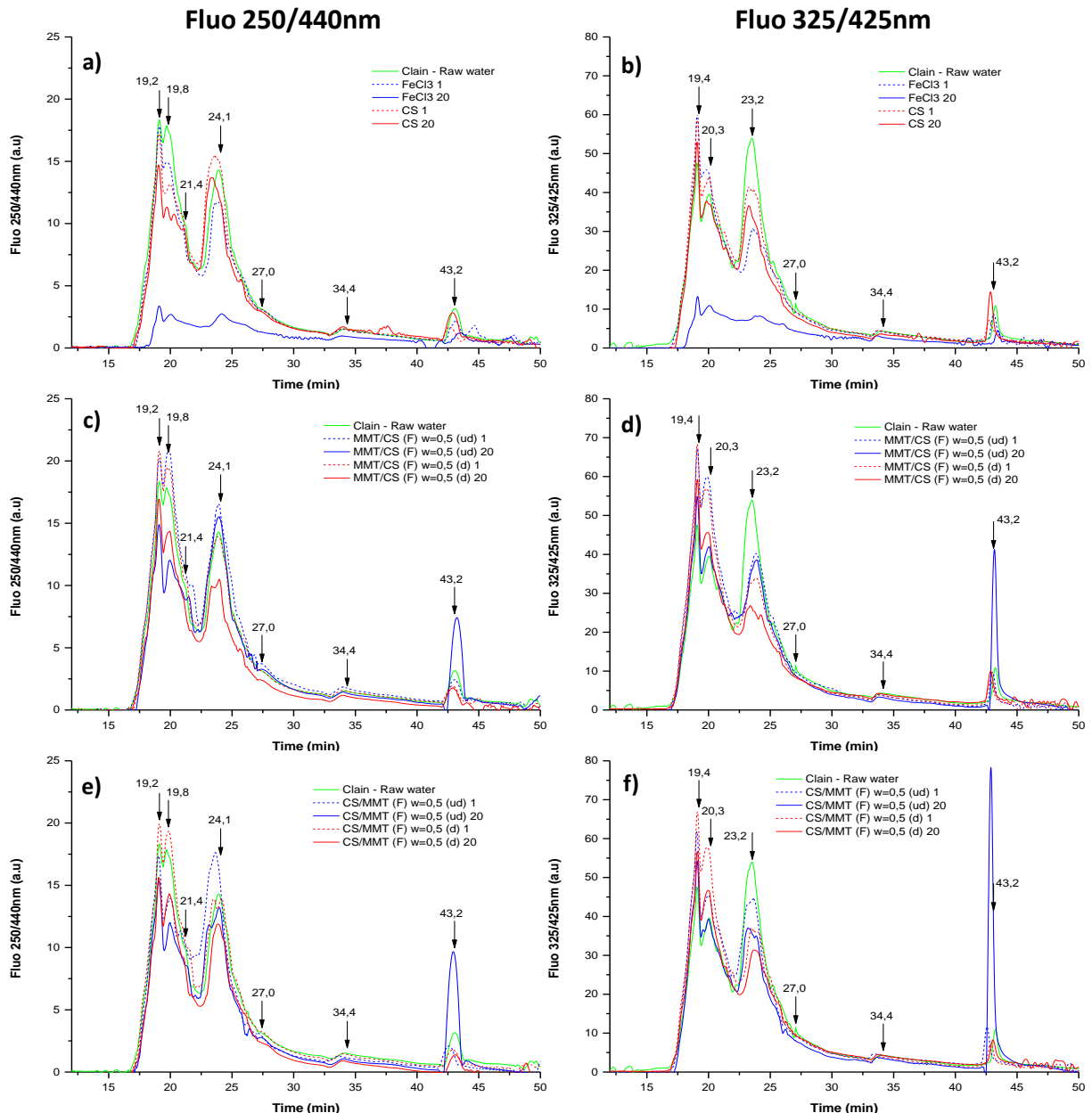


Figure 4-28. Chromatogrammes obtenus par Fluorescence à 250/440nm (colonne de gauche) et Fluorescence à 325/425nm (colonne de droite) lors de la campagne réalisée sur le Clain en 2020, à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 20 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés :  $\text{FeCl}_3$  et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) et (ud) (e et f).

Ainsi, il ressort de l'étude de l'ensemble de ces données que les hybrides sont potentiellement sélectifs de certains types de composés (en particulier protéiques sur le Clain et certains AF pour la Vienne) élués autour de 23-24min (probablement pour des raisons d'encombrement stérique), alors que l'élimination des composés de hauts poids moléculaires nécessiterait des doses plus élevées et impliquerait notamment la fraction de chitosan libre, via le passage par une étape intermédiaire de complexation. Les mécanismes mis en jeu lors de l'élimination des MON par les réactifs hybrides sont

alors complexes, complémentaires et sont la résultante de la contribution des fractions libres (complexation) et liées à l'argile (sorption) du polymère. L'analyse de ces différentes fractions éluées au cours du temps et leur étude spécifique (mise en évidence de la présence de chitosan dissous et/ou complexé par LC-MS/MS par exemple) permettrait de bien valider ces hypothèses et de préciser les mécanismes. Cependant, un travail important de développement analytique serait à réaliser, car, *a priori*, les phases mobiles requises pour l'analyse par LC-MS/MS (solvant organique) ne sont pas compatibles avec les conditions appliquées dans cette étude (tampon phosphates).

L'ensemble des conclusions tirées de ces résultats est présenté dans le bilan en II.2.3.d et le Tableau 4-23 qui fait une synthèse des informations obtenues en SEC.

#### V.3.c) Synthèse des conclusions sur les analyses par SEC-UV-fluorescence pour les campagnes de la Vienne et du Clain

En conclusion, la chromatographie par exclusion stérique couplée à de multiples détecteurs en série s'est révélée être un outil pertinent pour l'étude de la sélectivité et des performances des différents réactifs. Bien que les techniques couramment utilisées pour évaluer les performances du procédé, telles que les analyses de COD, UV à 254nm ou encore fluorescence 3D, aient permis de mettre en évidence un certain nombre de points confirmés par la suite par chromatographie, seule l'utilisation de cette dernière a permis d'aller plus loin dans l'analyse des mécanismes à l'origine de l'élimination des composés organiques des eaux naturelles et dans la quantification de la fraction de CS libre dissoute non réactive. Ainsi, les analyses "classiques" ont notamment révélé que les performances des hybrides et du CS seul sont plus faibles par rapport au FeCl<sub>3</sub> et qu'un relargage (non quantifié de façon précise) de CS libre dissous variable en fonction des conditions de préparation des hybrides est fortement suspecté. De plus, les abattements restent limités sur les AH et AF avec les réactifs à base de CS, comparativement au chlorure ferrique. L'analyse par PARAFAC a, quant à elle, montré la concomitance et les similitudes de comportement entre fluorophores AH et AF d'une part et entre fluorophores protéiques et sous-produits microbiens d'autre part, quel que soit le réactif étudié. L'ensemble de ces différents points a été confirmé grâce à la chromatographie par exclusion stérique, qui a permis d'aller plus loin dans l'étude de la réactivité des différents matériaux ainsi que d'apporter des éléments de réponse quant aux possibles mécanismes impliqués dans l'élimination des MON par chaque type de réactif. Le Tableau 4-23 permet de schématiser et synthétiser les informations obtenues par chromatographie à exclusion stérique sur la sélectivité, les performances, les avantages et inconvénients des différents réactifs. Compte-tenu de la grande quantité d'informations à traiter, la poursuite de ce travail via la réalisation d'une analyse statistique sur l'intégralité des résultats obtenus sur les différentes campagnes d'essais Jar-tests permettrait de bien valider et souligner les différences majeures de sélectivité entre chaque réactif testé.

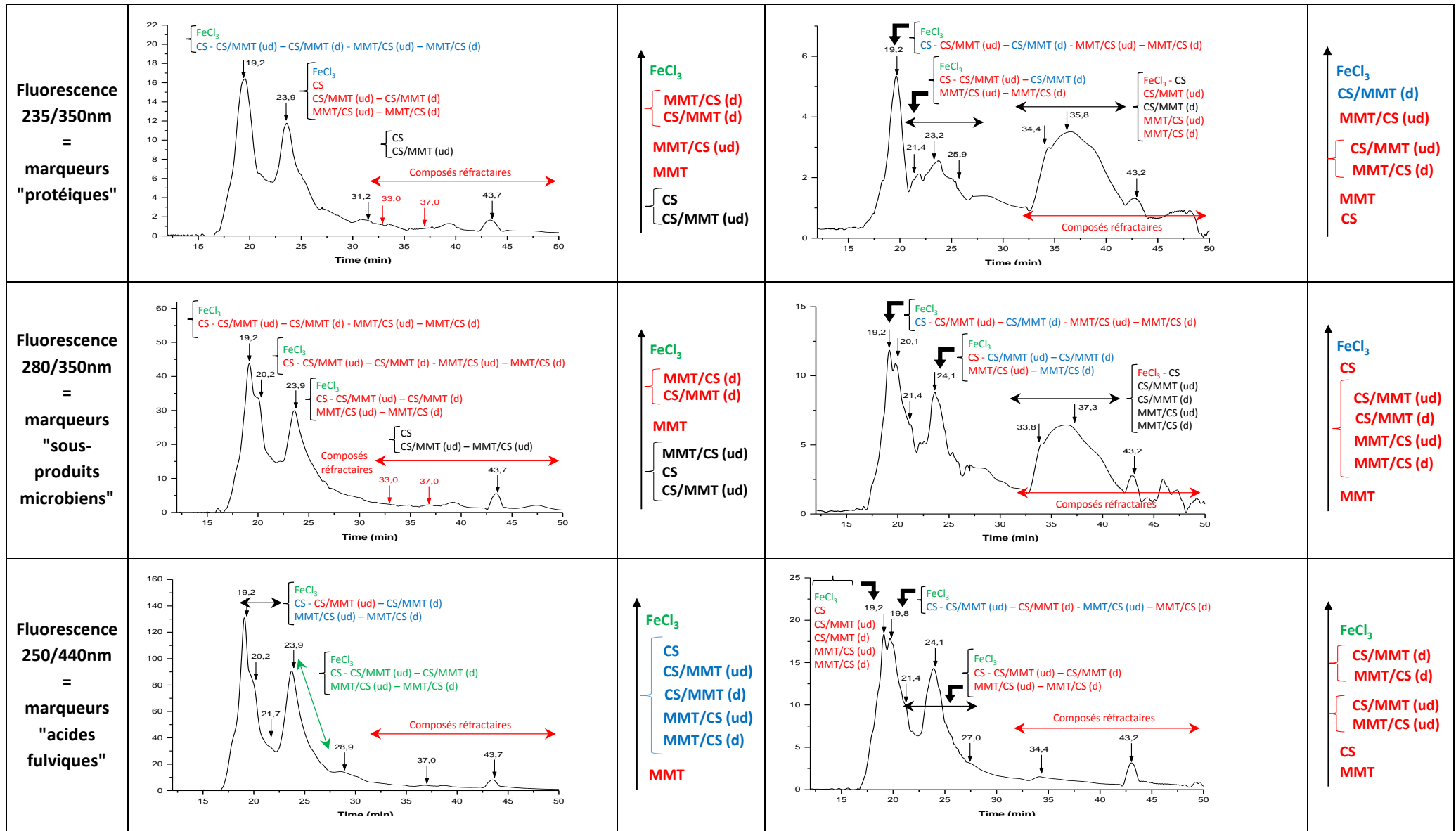
Partie 4. Etude des eaux naturelles

Tableau 4-23. Synthèse des informations obtenues par chromatographie à exclusion stérique sur la sélectivité, les performances, les avantages et inconvénients des différents réactifs

Abatement faible <30% ; abatement moyen 30-60% ; abatement élevé > 60% ; "enrichissement" par complexation

Informations	Eau faiblement minéralisée, contribution allochtone dominante (Vienne)		Eau fortement minéralisée, contribution autochtone dominante (Clain)	
Sélectivité Réactivité	Abatement Constituants	Abatement global	Abatement Constituants	Abatement global
UV 254nm		<ul style="list-style-type: none"> <li>↑ FeCl<sub>3</sub></li> <li>CS</li> <li>CS/MMT (ud)</li> <li>CS/MMT (d)</li> <li>MMT/CS (ud)</li> <li>MMT/CS (d)</li> <li>MMT</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>↑ FeCl<sub>3</sub></li> <li>CS</li> <li>CS/MMT (ud)</li> <li>CS/MMT (d)</li> <li>MMT/CS (ud)</li> <li>MMT/CS (d)</li> <li>MMT</li> </ul>
UV 280nm		<ul style="list-style-type: none"> <li>↑ FeCl<sub>3</sub></li> <li>CS</li> <li>CS/MMT (ud)</li> <li>CS/MMT (d)</li> <li>MMT/CS (ud)</li> <li>MMT/CS (d)</li> <li>MMT</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>↑ CS</li> <li>FeCl<sub>3</sub></li> <li>MMT/CS (ud)</li> <li>MMT/CS (d)</li> <li>CS/MMT (ud)</li> <li>CS/MMT (d)</li> <li>MMT</li> </ul>

Partie 4. Etude des eaux naturelles



Abattement faible <30% ; abattement moyen 30-60% ; abattement élevé > 60% ; "enrichissement" par complexation

Partie 4. Etude des eaux naturelles

<p><b>Fluorescence 325/425nm = marqueurs "acides humiques"</b></p>		<p>↑ FeCl<sub>3</sub>          [ MMT/CS (d)          CS/MMT (d)          MMT/CS (ud)          CS          CS/MMT (ud)          MMT</p>		<p>↑ FeCl<sub>3</sub>          [ CS/MMT (d)          MMT/CS (d)          CS/MMT (ud)          MMT/CS (ud)          CS          MMT</p>
<p><b>Mécanismes d'action</b></p>	<p>- FeCl<sub>3</sub> : (complexation ?)-précipitation/piégeage = large spectre d'action          - MMT : spectatrice (faible sorption de certains composés protéiques)          - CS : formation de complexes</p>		<p>- Hybrides séchés : sorption          - Hybrides non séchés : sorption + complexation par fraction de CS libre</p>	
<p><b>Influence paramètres préparation des hybrides</b></p>	<p>- Ordre d'ajout : influence mineure (+5-10% abattement avec MMT/CS par rapport à CS/MMT sur certains marqueurs), pas d'impact sur sélectivité          - Séchage : impact majeur, stabilisation hybrides, évite relargage de CS, nécessite plus de réactif, sélectivité modifiée par rapport à non séché          - Couplage polymère-argile : MMT = rôle de structuration des hybrides, évite relargage de CS, oriente la sélectivité vers sorption composés de poids moléculaires intermédiaires (encombrement stérique pour hauts poids moléculaires ?)</p>			
<p><b>Influence qualité de l'eau</b></p>	<p>- Quantité de MOD favorable au FeCl<sub>3</sub> (piégeage), défavorable aux réactifs à base de CS (sorption, complexation)          - Qualité des MOD : abondance marqueurs AF favorable au procédé avec FeCl<sub>3</sub></p>	<p>- Minéralisation = déstabilisation des hybrides non séchés, perte de réactivité, défavorable au procédé          - Qualité des MOD : abondance marqueurs SPM et protéiques défavorable au procédé</p>		

Abattement faible <30% ; abattement moyen 30-60% ; abattement élevé > 60% ; "enrichissement" par complexation



V.3.d) Conclusions sur l'ensemble des résultats obtenus lors de la campagne sur le Clain

L'eau brute du Clain est une eau dure et riche en ions calcium et magnésium. L'étude de la stabilité des hybrides chitosan-montmorillonite en eaux modèles (Partie 3.II) et dans une eau douce et peu minéralisée comme l'eau de la Vienne (Partie 4.I) a déjà démontré que la structure des hybrides se déstabilise en présence de force ionique et ces observations ont été confirmées par les essais avec l'eau du Clain. Les abattements de la turbidité et des MOD aromatiques se situent entre 40-60% contre respectivement 75-85% et 60% pour l'eau de la Vienne, mettant ainsi en avant la perte de réactivité des réactifs à base de chitosan par effet de compétition avec les ions de la matrice. Cette perte de réactivité s'accompagne d'un effet de relargage du CS plus important que pour le traitement de la Vienne. La faible élimination des MOD ne permet pas de conclure sur une sélectivité distincte entre le CS, les hybrides séchés et les hybrides non séchés mais l'étude des marqueurs de fluorescence semble indiquer une préférence de ces réactifs pour l'abattement des composés de type sous-produits microbiens et acides aminés tandis que le chlorure ferrique est plus efficace sur les acides humiques et fulviques (Figure 4-29). Des essais supplémentaires seront cependant nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

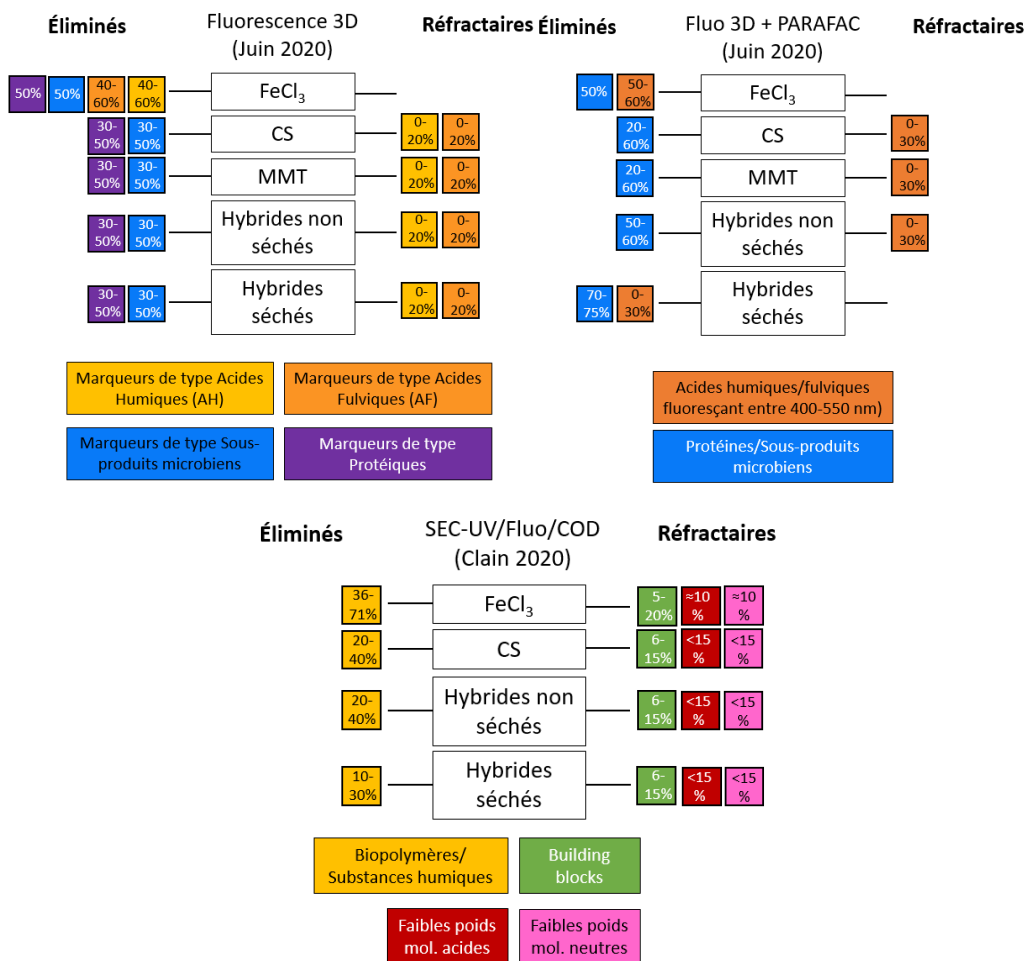


Figure 4-29. Structures schématiques globales indiquant, pour chaque réactif utilisé lors des essais en jar-tests, les fractions de MOD éliminées ou réfractaires au traitement, déterminées lors des analyses par spectroscopie de fluorescence 3D, spectrofluorimétrie 3D et application de PARAFAC, SEC-UV-Fluo-COD

## VI. Principales conclusions de la Partie 4

Dans ce chapitre, les réactifs de référence (chlorure ferrique, chitosan et montmorillonite) et les quatre hybrides sélectionnés pour leurs bonnes capacités de sorption en eaux modèles (Partie 3.III) ont été expérimentés sur deux types d'eaux naturelles de la région poitevine : la Vienne et le Clain. Au travers du traitement de ces deux eaux brutes en jar-tests à pH=5,5, la réactivité, la stabilité et la sélectivité des sept réactifs ont été déterminées.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur le comparatif du traitement de trois campagnes de prélèvements de l'eau de la Vienne, une eau douce, peu turbide et avec une faible charge organique. Les coagulants-floculants ont montré des réactivités similaires sur les trois campagnes de prélèvements (Octobre 2018, Avril 2019 et Mai 2020). Le chlorure ferrique est le réactif le plus efficace dans l'abattement de la turbidité, de l'absorbance  $UV_{254nm}$  et du COD avec des résultats atteignant rapidement un palier de 80-90% pour une dose de 10 mg-Fe/L pour la turbidité et l'absorbance. A l'inverse, la montmorillonite est peu réactive et sa capacité de sorption maximale ( $\approx 20\%$ ) est atteinte pour les doses les plus faibles (0,5 mg-MMT/L). Stable en suspension, l'argile a, par ailleurs, pour inconvénient d'augmenter la turbidité des eaux traitées. Le chitosan et les hybrides, dont il avait été déterminé en Partie 3 que leur structure peut être déstabilisée en présence de force ionique, dont notamment le calcium, ont présenté des comportements distincts dans le traitement de l'eau naturelle. Les abattements de la turbidité (70-80%) et des MOD aromatiques (50-60%) lors du traitement avec le chitosan et les hybrides non séchés ont présenté des allures « en cloche » caractéristiques d'une neutralisation par charges avec une dose optimale de traitement de 5 mg-CS/L. Cependant, ces coagulants-floculants ont un domaine de réactivité restreint (0-10 mg-CS/L) et ont apporté du carbone organique supplémentaire dans les eaux traitées par le biais de CS résiduel. Lors de l'optimisation des hybrides en Partie 3, le procédé de séchage est apparu comme une étape-clef pour minimiser l'échange d'ion entre le calcium de la matrice et les chaînes de polymère et cela s'est vérifié lors du traitement de l'eau de la Vienne avec un abattement des MOD supérieur à l'apport de CS résiduel. L'ordre d'ajout des composés est apparu être un paramètre à considérer lorsque la turbidité est supérieure à 5 NTU mais n'apporte de réelle distinction que sur l'abattement de la turbidité, avec de meilleures performances pour l'hybride d'ordre d'ajout MMT/CS. L'utilisation de plusieurs techniques analytiques (spectroscopie de fluorescence 3D, chromatographie à exclusion stérique), couplées à des prétraitements (fractionnement des eaux traitées sur résines) ou du post-traitement par un modèle mathématique (PARAFAC ou algorithme de déconvolution), ont permis de constater que les réactifs ont des sélectivités distinctes.  $FeCl_3$  a préférentiellement éliminé les composés complexes, aromatiques et très hydrophobes de type acides humiques et fulviques mais s'est révélé peu efficace sur les « building blocks », les composés de moyen poids moléculaire et les composés hydrophiles de type sous-produits microbiens et acides aminés. Les hybrides non séchés et le CS sont plus efficaces sur les substances humiques qui fluorescent entre 400-550 nm, les « building blocks » et les composés transphiliques mais éliminent difficilement les composés très hydrophobes. A l'inverse, les hybrides séchés sont capables d'éliminer les composés très hydrophobes et sont plus sélectifs vis-à-vis des composés de type acides humiques que des acides fulviques.

Dans un deuxième temps, les mêmes réactifs ont été expérimentés pour traiter l'eau brute du Clain, une eau fortement minéralisée, dans les mêmes conditions opératoires que pour la Vienne. L'objectif a été d'étudier l'impact d'une plus grande force ionique sur la déstabilisation des réactifs à base de

chitosan. Ainsi, la réactivité des hybrides et du chitosan a diminué d'environ 10% lors du traitement de l'eau de Clain et la quantité de CS résiduel a augmenté d'au minimum 10% suite au phénomène de compétition entre le polymère et les ions de la matrice. Le procédé de séchage est resté une étape cruciale qui a permis de compenser le relargage du CS des structures des hybrides par l'abattement des MOD. Néanmoins, pour le traitement d'une eau fortement minéralisée comme le Clain, les hybrides se sont avérés peu efficaces en comparaison du chlorure ferrique dont les performances n'ont pas été affectées par la dureté. Les hybrides chitosan-montmorillonite sont donc de nouveaux coagulants-floculants biosourcés et biodégradables dont l'application ciblerait le traitement d'eaux naturelles de surface faiblement minéralisées comme l'eau de la Vienne.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

---

Dans ce manuscrit, des réactifs hybrides chitosan-montmorillonite ont été développés comme des alternatives biosourcées aux sels métalliques (ex. chlorure ferrique) utilisés dans le procédé de clarification des filières de production d'eau potable. Les performances et le comportement de ces hybrides ont également été comparés à leurs précurseurs : le chitosan (CS) et la montmorillonite (MMT). Actuellement, l'utilisation du chitosan comme coagulant-floculant présente deux inconvénients majeurs : sa faible réactivité vis-à-vis des Matières Organiques Naturelles (MON) et la présence de chitosan résiduel dissous dans les eaux traitées, qui peut entraîner des risques de dysfonctionnements des procédés situés en aval de la clarification (colmatage des filtres, sous-produits de désinfection) dans les filières de traitement.

Dans un premier temps, les hybrides organo-argileux ont fait l'objet d'une optimisation de leur réactivité dans une matrice d'eau modèle (solution de Methyl Orange-MO dans de l'eau ultra-pure), permettant de simuler la présence des composés hydrophiles difficilement éliminables par sels métalliques conventionnels. Cette étude a mis en évidence l'existence d'une relation entre la structure des hybrides et leur réactivité vis-à-vis du polluant modèle. Quatre paramètres se sont avérés être majeurs dans la préparation des hybrides chitosan-montmorillonite pour améliorer leurs performances et leur stabilité. Ainsi, un poids moléculaire élevé (313-75 kDa) du chitosan favorise le phénomène de pontage inter-particulaires et un déploiement des macromolécules de CS, ce qui rend plus accessibles les fonctions amines interagissant avec les molécules de MO à éliminer. Le protocole d'ajout des réactifs régit la pénétration des chaînes de polymère au sein des feuillets de MMT et il a été observé que lorsque ce protocole est rapide, les macromolécules de CS sont préférentiellement adsorbées en surface des particules d'argile, offrant ainsi une plus grande mobilité des chaînes et la possibilité de créer des pontages inter-particulaires favorables à la sorption de MO. L'optimisation des hybrides a également mis en avant un ratio optimal chitosan-montmorillonite ( $w=0,5$  g/g) pour obtenir le meilleur abattement du polluant modèle et l'étape de séchage est apparue comme étant un procédé-clé dans la stabilisation des structures des hybrides. En effet, en déshydratant les matériaux (étuve, 24h, 60°C), la diminution des distances interfoliaires des feuillets d'argile a permis le renforcement des interactions électrostatiques entre la MMT et les chaînes de CS sans dénaturer le polymère. Ce renforcement des interactions a été maintenu lorsque le matériau a, par la suite, été réhydraté pour être mis en suspension. Les hybrides séchés sont ainsi plus stables que les hybrides non séchés en présence d'ions compétiteurs tels que  $Ca^{2+}$ . En effet, la présence de ces cations dans des matrices minéralisées a favorisé un relargage des macromolécules de CS par échange d'ions au sein des feuillets d'argile. La présence de chitosan résiduel dissous, issu des macromolécules n'ayant pas réagi lors de la coagulation-floculation et des macromolécules relarguées par déstabilisation des hybrides, a augmenté la teneur en COD des eaux traitées. L'utilisation des hybrides séchés dans les eaux modèles a ainsi permis de minimiser cette teneur en CS résiduel dissous par rapport aux hybrides non séchés et au chitosan seul. Cependant, l'avantage de meilleures performances des hybrides observées par rapport au CS seul n'a pas été conservé dans les eaux fortement minéralisées, où l'ensemble des réactifs à base de chitosan a présenté des abattements similaires sur le MO.

L'application des hybrides optimisés comme coagulants-floculants pour le traitement d'eaux naturelles a, par la suite, confirmé les observations et les résultats obtenus avec les eaux modèles. Dans cette deuxième phase d'étude, plusieurs campagnes de prélèvement d'eaux sur la Vienne (Octobre 2018, Avril 2019 et Mai 2020) et une campagne de prélèvement sur le Clain (Juin 2020) ont été réalisées. Les essais avec l'eau de la Vienne ont confirmé que les structures des hybrides ont un impact sur leur réactivité, les hybrides séchés nécessitant de plus fortes doses optimales de traitement (40 mg-CS/L)

que les hybrides non séchés (5 mg-CS/L), le chitosan seul (5 mg-CS/L) et le chlorure ferrique (10 mg-Fe/L) pour atteindre des abattements de l'ordre de 60% (MOD aromatiques) et 80% (turbidité). Les abattements croissants de la turbidité en fonction de la dose de traitement des hybrides séchés montrent également des différences de mécanismes d'élimination des matières en suspension et colloïdes par rapport aux allures « en cloche » des hybrides non séchés, caractéristiques d'un mécanisme d'élimination par neutralisation de charges. L'ordre d'ajout des composés lors de la préparation des hybrides (CS/MMT ou MMT/CS) n'a pas présenté d'influence majeure sur la réactivité des hybrides excepté lorsque la turbidité de l'eau naturelle est supérieure à 5 NTU (Vienne Avril 2019). L'abattement des MON aromatiques (absorbance UV à 254nm), a semblé, quant à lui, relever des mécanismes similaires entre les différents réactifs à base de chitosan, dans la mesure où un palier a été atteint à la dose de traitement la plus élevée.

Comme observé lors de l'étude sur les eaux modèles, la force ionique présente dans les eaux naturelles s'est avérée être un facteur de déstabilisation des hybrides, favorisant le relargage des macromolécules de CS dans le milieu et diminuant la réactivité des matériaux par effet de compétition avec les cations. Cet effet a été particulièrement mis en avant avec les essais sur l'eau du Clain, une eau fortement minéralisée (118 mg-Ca<sup>2+</sup>/L, 9 mg-Mg<sup>2+</sup>/L), où les abattements ont chuté de 20-40% aux doses optimales pour les réactifs à base de chitosan. Le relargage du chitosan dans les eaux naturelles traitées a ainsi entraîné une augmentation de la teneur en carbone organique. Cependant, dans le cas de la Vienne, seuls 2 à 5% de la dose de traitement des hybrides séchés conduisent à l'enrichissement des eaux traitées en chitosan résiduel dissous contre 24 à 90% pour les hybrides non séchés et le chitosan seul (doses de traitement : 5 et 40 mg-CS/L). Ainsi, il est envisageable d'augmenter les doses de traitement en hybrides séchés pour favoriser l'élimination des MON tout en maintenant les teneurs en chitosan résiduel dissous à des concentrations acceptables.

Le traitement des eaux naturelles et l'utilisation de plusieurs techniques analytiques (SEC-UV-Fluo-COD, spectrofluorimétrie 3D associée à PARAFAC ou à un fractionnement sur résines macroporeuses) ont également permis d'étudier les sélectivités des différents réactifs vis-à-vis des constituants des MON. La référence industrielle de cette étude, FeCl<sub>3</sub>, est très efficace sur les composés hydrophobes, complexes et aromatiques de type acides humiques et acides fulviques (70-80% d'abattement) mais est peu réactif sur les « building blocks » constituant les substances humiques et les composés de type protéiques et sous-produits microbiens, notamment lorsque tous ces composés sont de poids moléculaires moyens et faibles. Le chitosan et les hybrides non séchés ont des sélectivités similaires ; ils sont efficaces sur les composés de la fraction transphilique (40-70%) et parviennent à éliminer faiblement les « building blocks » (20-30%). En revanche, ils sont très peu réactifs vis-à-vis des composés de la fraction hydrophobe. En étant séchés, la sélectivité des hybrides est modifiée et ceux-ci sont capables d'éliminer 20-30% des composés de la fraction hydrophobe. Les hybrides séchés restent cependant plus performants vis-à-vis des composés de la fraction transphilique (60-70%).

Il a été observé que la sélectivité des hybrides et du chitosan est dépendante de la qualité de l'eau brute et de l'abondance relative des différentes fractions de MON présentes. Ainsi, pour une eau relativement chargée en MON (et plus particulièrement riche en fluorophores de types AH et AF) comme la Vienne, ces réactifs éliminent préférentiellement les composés de types acides humiques et fulviques (30-40%) plutôt que les composés protéiques et les sous-produits microbiens (SPM) (10-30%), tandis que dans une eau comme le Clain, peu chargée en MON mais avec une présence plus marquée de composés protéiques et SPM, les hybrides et le chitosan ont été plus réactifs vis-à-vis de

la deuxième catégorie (40-80%) que vis-à-vis des substances humiques (0-30%).

Enfin, les hybrides d'ordre d'ajout MMT/CS se sont avérés légèrement plus efficaces que les hybrides CS/MMT dans l'abattement des composés présentant des fluorophores de type acides humiques et fulviques.

Par ailleurs, l'utilisation de la chromatographie par exclusion stérique couplée à différents détecteurs en série (UV, fluorimétrie, analyseur de carbone organique dissous) s'est révélée très pertinente dans l'étude des mécanismes à l'origine de l'élimination des MON par chacun des réactifs. Elle a donc permis l'obtention d'informations complémentaires par rapport aux paramètres classiquement évalués dans l'étude des performances des procédés de traitement des eaux (UV à 254nm, fluorescence 3D, fractionnement sur résines XAD). Ainsi, le mécanisme principal d'élimination des MON serait l'adsorption dans le cas des hybrides séchés, tandis que la complexation apparaît comme très probable avec le CS seul et la fraction de chitosan libre présente au sein des hybrides non séchés, qui mettraient en jeu les deux mécanismes car les deux formes du polymère (hybride et libre) sont présentes en mélange. Le chlorure ferrique, quant à lui, possède un plus large spectre d'action impliquant une possible complexation qui entraînerait la précipitation des MON piégées lorsque la dose de traitement augmente. Des essais complémentaires à des doses de traitement intermédiaires (autour de 10 à 20 mg/L) permettraient de bien valider les hypothèses et observations réalisées. Par ailleurs, une analyse par LC-MS/MS (nécessitant un développement analytique) permettrait de confirmer la formation de complexes entre CS et composés protéiques des MON.

Ainsi, au terme de cette étude, les hybrides chitosan-montmorillonite ont démontré un potentiel intéressant comme coagulants-floculants pour le procédé de clarification en filière de production d'eau potable. Le séchage des hybrides est apparu comme étant le paramètre-clé de la préparation des matériaux (structure, réactivité, stabilité, sélectivité) et est un procédé simple et peu coûteux à mettre en place. Les hybrides optimisés ont ainsi en partie pallié aux deux inconvénients majeurs d'une utilisation du chitosan seul comme réactif : le manque de réactivité comme coagulant-floculant et l'apport en carbone organique dissous dans les eaux traitées. Cependant, l'une des perspectives de recherche de cette étude pourra être d'améliorer le protocole de préparation des hybrides afin de minimiser davantage le relargage du chitosan tout en maintenant une bonne réactivité des matériaux. En effet, les doses de traitement actuelles des hybrides apportent une fraction de chitosan libre dissous ( $\approx 23\%$ ); il sera donc intéressant : soit d'optimiser les préparations pour que les solutions d'hybrides ne contiennent qu'une faible teneur en chitosan libre dissous afin de pouvoir augmenter les doses de traitement si besoin, soit d'obtenir une bonne réactivité des hybrides à de faibles doses de traitement pour minimiser l'apport en chitosan libre dissous susceptible de devenir du chitosan résiduel dissous. Cependant, l'augmentation de la dose de traitement n'est pas une option économiquement viable pour les exploitants d'usines de potabilisation des eaux et la poursuite du travail d'amélioration de la réactivité de ces hybrides serait nécessaire pour envisager leur utilisation dans ce contexte, car ces réactifs hybrides ne seraient pas, dans l'état actuel de nos connaissances, compétitifs par rapport aux sels métalliques classiques. Plusieurs voies d'amélioration sont envisageables, notamment au niveau de la modification des propriétés du polymère, car cette étude a permis de démontrer que c'est l'élément actif dans la réactivité du matériau composite. En effet, l'argile n'a, au final, qu'un rôle mineur, mais essentiel, de structuration du polymère permettant d'orienter sa sélectivité vers des composés organiques de poids moléculaires intermédiaires et surtout de lester le floc, afin d'éviter que les complexes chitosan-MON (étape intermédiaire dans les mécanismes d'élimination des MON) ou que le CS seul non réactif ne restent dans l'eau traitée sous forme dissoute. De telles modifications

par greffage chimique de nouveaux groupements fonctionnels se développent actuellement dans la littérature (ex : couplage avec l'acrylamide ou le diméthyl diallyl ammonium (Sun *et al*, 2017)). D'autres voies de préparation des composites peuvent présenter des perspectives intéressantes, comme l'utilisation de surfactants (modification organophile des argiles) préalable au greffage d'un autre biopolymère (cellulose ou amidon modifiés par exemple). Cependant, elles présentent un certain nombre de verrous scientifiques car les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'utilisation de solvants ou de réactifs potentiellement dangereux et non biodégradables, sortant donc du cadre du développement durable et de l'élaboration de réactifs biosourcés et éco-compatibles qui constituent l'enjeu majeur de ce travail.

Par la suite, il pourra également être envisagé de multiplier les campagnes de prélèvement des eaux naturelles afin d'étudier de manière plus approfondie l'influence des propriétés physico-chimiques de ces eaux (minéralisation, turbidité, teneur en carbone organique, type de ressources, présence d'algues, etc...) sur la réactivité, la stabilité et la sélectivité des hybrides chitosan-montmorillonite. En fonction des résultats, ceux-ci pourront alors être envisagés comme des alternatives viables aux sels métalliques ou être employés comme adjuvants lors du procédé de clarification pour réduire les doses de traitement en sels métalliques et leurs teneurs dans les boues produites, afin de conserver un potentiel de valorisation agricole, qui devra par ailleurs faire l'objet d'une étude spécifique. En effet, si la phase organique présente *a priori* un intérêt comme amendement organique (polymère riche en carbone mais également en azote), la phase minérale (argile) pourrait s'avérer utile afin d'augmenter la capacité de rétention en eau des sols et d'améliorer ses propriétés texturales.

Enfin, les potentiels dysfonctionnements en aval du procédé de clarification nécessiteraient d'être étudiés avant de pouvoir envisager une utilisation à plus grande échelle. En présence de chitosan résiduel dans les eaux traitées, il existe un risque de colmatage des filtres (sable, CAG, membrane) en aval de la coagulation-floculation et/ou de formation de sous-produits toxiques, de type trihalométhanes (THM) ou composés azotés (ex : NDMA), lors de l'étape finale de désinfection (chloration).



## RÉFÉRENCES

---

### A

---

- Abdeen, R., Salahuddin, N., 2013. Modified Chitosan-Clay Nanocomposite as a Drug Delivery System Intercalation and In Vitro Release of Ibuprofen. *E-Journal of Chemistry* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/576370>
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research* 37, 1619–1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- Adair, J. H., E. Suvaci, et J. Sindel. « Surface and Colloid Chemistry ». In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, édité par K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, et Patrick Veysière, 1-10. Oxford: Elsevier, 2001. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>.
- Adusei-Gyamfi, J., Ouddane, B., Rietveld, L., Cornard, J.-P., Criquet, J., 2019. Natural organic matter-complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Research* 160, 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064>
- Aftab, B., Hur, J., 2017. Fast tracking the molecular weight changes of humic substances in coagulation/flocculation processes via fluorescence EEM-PARAFAC. *Chemosphere* 178, 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.068>
- Aiken G.R., Mcknight, D., Wershaw, 1985. An introduction to humic substances in soil, sediments, and water. A Wiley-Interscience Publication 1–9.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry* 18, 567–573. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90119-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90119-I)
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28, 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- Aliverti, N., Callegari, A., Capodaglio, A., Sauvignet, P., 2011. NOM Removal from Freshwater Supplies by Advanced Separation Technology, in: *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. pp. 49–61. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-0280-6\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0280-6_5)
- Allpike, B.P., Heitz, A., Joll, C.A., Kagi, R.I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., Brinkmann, T., Her, N., Amy, G., 2005. Size Exclusion Chromatography To Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2334–2342. <https://doi.org/10.1021/es0496468>
- Alvarenga, E., 2011. Characterization and Properties of Chitosan, in: *Biotechnol. Biopolym.* <https://doi.org/10.5772/17020>

Andini, S., Cioffi, R., Montagnaro, F., Pisciotta, F., Santoro, L., 2006. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite. *Applied Clay Science* 31, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.09.004>

Ang, W.L., Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Benamor, A., Hilal, N., 2015. Hybrid chitosan/FeCl<sub>3</sub> coagulation–membrane processes: Performance evaluation and membrane fouling study in removing natural organic matter. *Separation and Purification Technology* 152, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.053>

Annaduzzaman, M., 2015. Chitosan Biopolymer as an Adsorbent for Drinking Water Treatment- Investigation on Arsenic and Uranium (thesis). Delft University of Technology.

Anthonsen, M.W., Vårum, K.M., Smidsrød, O., 1993. Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation. *Carbohydrate Polymers* 22, 193–201. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(93\)90140-Y](https://doi.org/10.1016/0144-8617(93)90140-Y)

Arora, A., Padua, G.W., 2010. Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science* 75, R43–R49. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique, 2020.

Asandei, D., Viorica, D., Todorciuc, T., Bobu, E., 2013. Equilibrium studies on the removal of ACID green 9 dye from aqueous solutions by chitosan adsorbent: Batch studies. *Cellulose Chemistry and Technology* 47, 799–807.

Ashmore, M., Hearn, J., 2000. Flocculation of Model Latex Particles by Chitosans of Varying Degrees of Acetylation. *Langmuir* 16, 4906–4911. <https://doi.org/10.1021/la991648w>

ASTEE, Duguet, J.-P., Collectif, 2006. Réglementation et traitement des eaux destinées à la consommation humaine. ASTEE, Paris.

## B

---

Bagtho, S.A., Sharma, S.K., Amy, G.L., 2011. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC. *Water Research* 45, 797–809. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.005>

Bailey, S.W., Brindely, G.W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, 5. *Monography-Mineralogical Society, London* 5, 1–124.

Baker, A., Inverarity, R., Charlton, M., Richmond, S., 2003. Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution* 124, 57–70. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00408-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00408-6)

Baker, A., Tipping, E., Thacker, S.A., Gondar, D., 2008. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. *Chemosphere* 73, 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.018>

- Baudin, I., Fabre, A., n.d. Optimisation des procédés de clarification : Utilisation des polymères cationiques - PDF Téléchargement Gratuit [WWW Document]. URL <https://docplayer.fr/1178209-Optimisation-des-procedes-de-clarification-utilisation-des-polymeres-cationiques.html> (accessed 8.13.20).
- Beck, K.C., Reuter, J.H., Perdue, E.M., 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 341–364. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90130-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90130-6)
- Bentahar, S., Dbik, A., Khomri, M.E., Messaoudi, N.E., Lacherai, A., 2018. Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay. *Groundwater for Sustainable Development* 6, 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.02.002>
- Bekale, L., Agudelo, D., Tajmir-Riahi, H.A., 2015. Effect of polymer molecular weight on chitosan–protein interaction. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 125, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.037>
- Bergamasco, R., Konradt-Moraes, L., Vieira, M., Fagundes-Klen, M., Vieira, A., 2011. Performance of a coagulation–ultrafiltration hybrid process for water supply treatment. *Chemical Engineering Journal* 166, 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.076>
- Bernier, A., 2015. Caractérisation de la matière organique des eaux naturelles et traitées par spectroscopie de fluorescence 3D. Université de Laval.
- Beyer, G., 2002. Nanocomposites: A new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding* 4, 22–28. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(02\)80151-9](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(02)80151-9)
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140, 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Bhattacharyya, K.G., Sen Gupta, S., 2007. Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 3734–3742. <https://doi.org/10.1021/ie061475n>
- Bieroza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2011. Classification and Calibration of Organic Matter Fluorescence Data with Multiway Analysis Methods and Artificial Neural Networks: An Operational Tool for Improved Drinking Water Treatment. *Environmetrics* 22, 256–270. <https://doi.org/10.1002/env.1045>
- Billuri, M., Bonner, J., Fuller, C., Islam, M. s, 2015. Impact of Natural Cationic Polymers on Charge and Clarification of Microalgae Suspensions. *Environmental Engineering Science* 32, 212–221. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0301>
- Binahmed, S., Ayoub, G., Al-Hindi, M., Azizi, F., 2014. The effect of fast mixing conditions on the coagulation–flocculation process of highly turbid suspensions using liquid bittern coagulant. *Desalination and Water Treatment* 53, 1–9. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.933043>
- Boeglin, J.-C., 2002. Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. Ref : TIP860WEB - “Technologies de l’eau.” URL <https://www-techniques-ingenieur-fr.ressources.univ-poitiers.fr/base->

[documentaire/environnement-securite-th5/gestion-de-l-eau-par-les-industriels-42447210/traitements-physico-chimiques-de-la-pollution-insoluble-g1270/](https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012) (accessed 9.3.20).

Bolto, B., Gregory, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* 41, 2301–2324. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.012>

Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., 2004. Ion exchange for the removal of natural organic matter. *Reactive and Functional Polymers*, Special Issue in honor of Michael Streat 60, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.02.021>

Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S., Linge, K., 2003. Removal of Natural Organic Matter by Ion Exchange. *Water research* 36, 5057–65. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00231-2)

BorchateS, S., KulkarniG, S., KoreV, S., KoreS, V., 2014. A Review on Applications of Coagulation-Flocculation and Ballast Flocculation for Water and Wastewater.

Bourbonniere, R.A., 1989. Distribution patterns of dissolved organic matter fractions in natural waters from eastern Canada. *Organic Geochemistry* 14, 97–107. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(89\)90023-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(89)90023-5)

Bower, C.A., 1949. Studies on the forms and availability of soil organic phosphorus. *Iowa Agricultural Experimental Station Research Bull* 362.

Brandt, M.J., Johnson, K.M., Elphinston, A.J., Ratnayaka, D.D., 2017. Chapter 8 - Storage, Clarification and Chemical Treatment, in: Brandt, M.J., Johnson, K.M., Elphinston, A.J., Ratnayaka, D.D. (Eds.), *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*. Butterworth-Heinemann, Boston, pp. 323–366. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100025-0.00008-9>

Bratby, J., 2016. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.

Bratskaya, S.Yu., Pestov, A.V., Yatluk, Yu.G., Avramenko, V.A., 2009. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 339, 140–144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.013>

Brezinski, K., Gorczyca, B., 2019. An overview of the uses of high performance size exclusion chromatography (HPSEC) in the characterization of natural organic matter (NOM) in potable water, and ion-exchange applications. *Chemosphere* 217, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.028>

Brindley, G.W., 1967. Clay Mineral Nomenclature. *Clays and Clay Minerals* 15, 437–440. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1967.0150143>

Bro, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38, 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4)

Bro, R., Kiers, H.A.L., 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *Journal of Chemometrics* 17, 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>

Brugel, D.W., 1962. *Introduction To Infrared Spectroscopy*. London And New York. Methuen & Co. Ltd.- John Wiley.

Buffle, Jacques., Greter, F.L., Haerdi, Werner., 1977. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 49, 216–222. <https://doi.org/10.1021/ac50010a012>

## C

---

Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., 1982. *Minéralogie des argiles. 1: Structure et propriétés physico-chimiques, 2. éd. ed, Actualités scientifiques et agronomiques de l'INRA. Masson, Paris.*

Capelete, C., Brandão, B., 2013. Evaluation of trihalomethane formation in treatment of water containing *Microcystis aeruginosa* using chitosan as coagulant. *Water Science & Technology: Water Supply* 13, 1167. <https://doi.org/10.2166/ws.2013.117>

Ceyhan, Ö., Güler, H., Güler, R., 1999. Adsorption Mechanisms of Phenol and Methylphenols on Organoclays. <https://doi.org/10.1177/026361749901700603>

Chaari, I., Fakhfakh, E., Medhioub, M., Jamoussi, F., 2019. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *Journal of Molecular Structure* 1179, 672–677. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.039>

Chen, F., Peldszus, S., Elhadidy, A.M., Legge, R.L., Van Dyke, M.I., Huck, P.M., 2016. Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches. *Water Res.* 104, 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.028>

Chen, C.-Y., Wu, C.-Y., Chung, Y.-C., 2014. The coagulation characteristics of humic acid by using acid-soluble chitosan, water-soluble chitosan, and chitosan coagulant mixtures. *Environmental technology* 36, 1–25. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.982719>

Chen, Z., Valentine, R.L., 2007. Formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Humic Substances in Natural Water. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6059–6065. <https://doi.org/10.1021/es0705386>

Chen, L., Chen, D., Wu, C., 2003. A New Approach for the Flocculation Mechanism of Chitosan. *Journal of Polymers and the Environment* 11, 87–92. <https://doi.org/10.1023/A:1024656813244>

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701–5710.

Chiou, M.S., Ho, P.Y., Li, H.Y., 2004. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *DYES AND PIGMENTS* 60, 69–84.

Cho, J.W., Paul, D.R., 2001. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer* 42, 1083–1094. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00380-3)

Chow, C.W.K., Fabris, R., Leeuwen, J. van, Wang, D., Drikas, M., 2008. Assessing Natural Organic Matter Treatability Using High Performance Size Exclusion Chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6683–6689. <https://doi.org/10.1021/es800794r>

Chow, C.W.K., Fabris, R., Drikas, M., 2004. A rapid fractionation technique to characterise natural organic matter for the optimisation of water treatment processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 53, 85–92. <https://doi.org/10.2166/aqua.2004.0008>

Churchman, J., Gates, W., Theng, B., Yuan, G., 2013. Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. Handbook of Clay Science 1. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01020-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01020-2)

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)

Cook, P.E., 1990. Chitin and chitosan: Edited by G. Skak-Bræk, T. Anthonsen & P. Sandford. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1989. ISBN 1-85166-395-9 Price: £86.00. *Food Chemistry* 38, 235–236. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(90\)90197-C](https://doi.org/10.1016/0308-8146(90)90197-C)

Crini, G., Badot, P.-M., Guibal, E., 2009. Chitine et chitosane - du biopolymère à l'application. presses universitaires de franche-comté.

Croué, J.P., Lefebvre, E., Martin, B., Legube, B., 1993. Removal of Dissolved Hydrophobic and Hydrophilic Organic Substances during Coagulation/Flocculation of Surface Waters. *Water Sci Technol* 27, 143–152. <https://doi.org/10.2166/wst.1993.0273>

Cui, Y., Kumar, S., Kona, B.R., Houcke, D. van, 2015. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *RSC Adv.* 5, 63669–63690. <https://doi.org/10.1039/C5RA10333A>

Czechowska-Biskup, R., Jarosińska, D., Rokita, B., Ulański, P., Rosiak, J., 2012. Determination of degree of deacetylation of chitosan - Comparison of methods. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives* 2012, 5–20.

## D

---

Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E., 2003. Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chem. Mater.* 15, 3774–3780. <https://doi.org/10.1021/cm0343047>

Decarreau, A., 1990. Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications 556.

Derakhshani, E., Naghizadeh, A., 2018. Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids* 259, 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.014>

Desbrières, J., Guibal, E., 2018a. Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International* 67, 7–14. <https://doi.org/10.1002/pi.5464>

Desbrières, J., Guibal, E., 2018b. Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International* 67, 7–14. <https://doi.org/10.1002/pi.5464>

Devrimci, H.A., Yuksel, A.M., Sanin, F.D., 2012. Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment. *Desalination* 299, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.004>

Di, Y., Iannace, S., Di Maio, E., Nicolais, L., 2003. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41, 670–678. <https://doi.org/10.1002/polb.10420>

Dias, M.V., Machado Azevedo, V., Borges, S.V., Soares, N. de F.F., de Barros Fernandes, R.V., Marques, J.J., Medeiros, É.A.A., 2014. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with

encapsulated  $\alpha$ -tocopherol. Food Chemistry 165, 323–329.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.120>

Ding, L., Huang, Y., Cai, X., Wang, S., 2019. Impact of pH, ionic strength and chitosan charge density on chitosan/casein complexation and phase behavior. Carbohydr Polym 208, 133–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.015>

Divakaran, R., Sivasankara Pillai, V.N., 2002. Flocculation of river silt using chitosan. Water Research 36, 2414–2418. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00436-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00436-5)

Doré, M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Tec & Doc : Lavoisier, Paris, France.

Dos Santos, Z.M., Caroni, A.L.P.F., Pereira, M.R., da Silva, D.R., Fonseca, J.L.C., 2009. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. Carbohydr. Res. 344, 2591–2595. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.08.030>

Dressler, M., 1979. Extraction of trace amounts of organic compounds from water with porous organic polymers. Journal of Chromatography A 165, 167–206. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)90939-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)90939-7)

Duan, J., Gregory, J., 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science 100–102, 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)

Dukhin, Andrei S., et Philip J. Goetz. « Chapter 2 - Fundamentals of Interface and Colloid Science ». In *Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound (Third Edition)*, édité par Andrei S. Dukhin et Philip J. Goetz, 19-83. Elsevier, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63908-0.00002-8>.

## E

---

Eau, aluminium et maladie d'Alzheimer, 2008. . Revue Francophone des Laboratoires 2008, 24.  
[https://doi.org/10.1016/S1773-035X\(08\)74517-9](https://doi.org/10.1016/S1773-035X(08)74517-9)

Eau potable : composition chimique [WWW Document], 2018. URL <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/potable/compoChim.html> (accessed 3.26.18).

Ebeling, J., Sibrell, P., Ogden, S., Summerfelt, S., 2003. Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of phosphorus from recirculating aquaculture effluent. Aquacultural Engineering 29, 23–42. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(03\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(03)00029-3)

Edzwald, J.K., Tobiasson, J.E., 1999. Enhanced Coagulation: US Requirements and a Broader View. Water Sci Technol 40, 63–70. <https://doi.org/10.2166/wst.1999.0444>

Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A., 1995. Chapter 2 - Electrical properties of interfaces, in: Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A. (Eds.), Particle Deposition & Aggregation. Butterworth-Heinemann, Woburn, pp. 9–32. <https://doi.org/10.1016/B978-075067024-1/50002-9>

Elkhalifah, Ali.E.I., Maitra, S., Bustam, M.A., Murugesan, T., 2013. Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of bentonite clay. Applied Clay Science 83–84, 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.016>



El Mouzdahir, Y., Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., Korili, S.A., 2010. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination* 250, 335–338. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.052>

Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution, Recovery from acidification in the UK: Evidence from 15 years of acid waters monitoring* 137, 55–71. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.031>

Everett, D. H., 1988. *Basic Principles of Colloid Science*, The Royal Society of Chemistry, London. <https://doi.org/10.1039/9781847550200>.

## F

---

Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., Eikebrokk, B., 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water research* 42, 4188–96. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.023>

Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., 2010. Evaluation of chitosan as a natural coagulant for drinking water treatment. *Water Sci. Technol.* 61, 2119–2128. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.833>

Fearing, D.A., Goslan, E.H., Banks, J., Wilson, D., Hillis, P., Campbell, A.T., Parsons, S.A., 2004. Staged Coagulation for Treatment of Refractory Organics. *Journal of Environmental Engineering* 130, 975–982. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:9\(975\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:9(975))

Ferrage, E., Lanson, B., Malikova, N., Plançon, A., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2005. New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00l Reflections. *Chem. Mater.* 17, 3499–3512. <https://doi.org/10.1021/cm047995v>

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2007. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns. Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist* 90, 1358–1374.

Franca, E.F., Freitas, L.C.G., Lins, R.D., 2011. Chitosan molecular structure as a function of N-acetylation. *Biopolymers* 95, 448–460. <https://doi.org/10.1002/bip.21602>

## G

---

Gallard, H., Von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Res.* 36, 65–74.

Garcia, I., Moreno, L., 2012. Removal of nitrogen and carbon organic matter by chitosan and aluminium sulphate. *Water Supply* 12, 1–10. <https://doi.org/10.2166/ws.2011.111>

Gibert, O., Lefèvre, B., Teuler, A., Bernat, X., Tobella, J., 2015. Distribution of dissolved organic matter fractions along several stages of a drinking water treatment plant. *Journal of Water Process Engineering* 6, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.03.006>

Gjessing, E.T., Lee, G.Fred., 1967. Fractionation of organic matter in natural waters on Sephadex columns. *Environ. Sci. Technol.* 1, 631–638. <https://doi.org/10.1021/es60008a005>



Goffin, A., Guérin, S., Rocher, V., Varrault, G., 2017. Caractérisation de l'évolution de la matière organique dissoute de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique par spectrométrie de fluorescence 3D 26.

Golea, D.M., Upton, A., Jarvis, P., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S.A., Judd, S.J., 2017. THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Research* 112, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.051>

Gone, D.L., Seidel, J.-L., Batiot, C., Bamory, K., Ligban, R., Biemi, J., 2009. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir). *J. Hazard. Mater.* 172, 693–699. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.052>

Gonen, Y., Rytwo, G., 2006. Using the dual-mode model to describe adsorption of organic pollutants onto an organoclay. *J Colloid Interface Sci* 299, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.055>

Goslan, E., Wilson, D., Banks, J., Hillis, P., Campbell, A., Parsons, S., 2004. Natural organic matter fractionation: XAD resins versus UF membranes. An investigation into THM formation. *Water Science and Technology: Water Supply* 4, 113–119. <https://doi.org/10.2166/ws.2004.0099>

Gregory, J., 2005. *Particles in Water: Properties and Processes*. CRC Press.

Grim, R.E., Loughnan, F.C., 1962. Clay minerals in sediments from Sydney Harbour, Australia. *J. Sedim.Petr.* 240–248.

Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C., 2019. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environ Chem Lett* 17, 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>

Guggenheim, S., Martin, R.T., Alietti, A., Drits, V.A., Formoso, M., Galán, E., Köster, H.M., Morgan, D.J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D.C., Ferrell, R.E., Bish, D., Fanning, D.S., Kodama, H., Wicks, F.J., 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals* 43, 255–256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>

Guibal, E., Roussy, J., 2007. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and Functional Polymers* 67, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008>

Guibal, E., Touraud, E., Roussy, J., 2005. Chitosan Interactions with Metal Ions and Dyes: Dissolved-state vs. Solid-state Application. *World J Microbiol Biotechnol* 21, 913–920. <https://doi.org/10.1007/s11274-004-6559-5>

Guibal, E., Vooren, M.V., Dempsey, B.A., Roussy, J., 2006. A Review of the Use of Chitosan for the Removal of Particulate and Dissolved Contaminants. *Separation Science and Technology* 41, 2487–2514. <https://doi.org/10.1080/01496390600742807>

Gupta, B.S., Ako, J.E., 2005. Application of guar gum as a flocculant aid in food processing and potable water treatment. *Eur Food Res Technol* 221, 746–751. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0056-4>

Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 6698–6723. <https://doi.org/10.1039/C2CP40093F>

## H

---

Hasan, M., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2008. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chemical Engineering Journal* 136, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.038>

Hayase, K., Tsubota, H., 1984. Reversed-phase liquid chromatography of molecular weight-fractionated sedimentary fulvic acid. *Journal of Chromatography A - J CHROMATOGR A* 295, 530–532. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)87660-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)87660-3)

Heiderscheidt, E., Leiviskä, T., Kløve, B., 2016. Coagulation of humic waters for diffused pollution control and the influence of coagulant type on DOC fractions removed. *Journal of Environmental Management* 181, 883–893. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.043>

Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water Res.* 43, 863–881. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.027>

Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y., 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Res.* 37, 4295–4303. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00317-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00317-8)

Hermosin, M.C., Cornejo, J., 1992. Removing 2,4-D from water by organo-clays. *Chemosphere* 24, 1493–1503. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90270-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90270-2)

Hidayah, E.N., Chou, Y.-C., Yeh, H.-H., 2018. Characterization and removal of natural organic matter from slow sand filter effluent followed by alum coagulation. *Appl Water Sci* 8, 3. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0671-4>

Hong, H., Yang, L., Guo, W., Wang, F., Yu, X., 2012. Characterization of dissolved organic matter under contrasting hydrologic regimes in a subtropical watershed using PARAFAC model. *Biogeochemistry* 109, 163–174. <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9617-8>

Hu, B., Luo, H., Chen, H., Dong, T., 2011. Adsorption of chromate and para-nitrochlorobenzene on inorganic–organic montmorillonite. *Applied Clay Science* 51, 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.015>

Hu, C., Deng, Y., Hu, H., Duan, Y., Zhai, K., 2016. Adsorption and intercalation of low and medium molar mass chitosans on/in the sodium montmorillonite. *International Journal of Biological Macromolecules* 92, 1191–1196. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.007>

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* 45, 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.023>

Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* 23, 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005>

Hunter, R. J. 1990. *Foundations of Colloid Science: Volume I*. Vol. 1. Oxford University Press. <https://www.alibris.com/Foundations-of-Colloid-Science-Volume-I-Robert-J-Hunter/book/10620600>.

## I

---

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Hwan Kim, Y., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Research* 35, 4019–4028. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00139-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00139-7)

Islam, S., Bhuiyan, M.A.R., Islam, M.N., 2017. Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. *J Polym Environ* 25, 854–866. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>

## J

---

Jaffé, R., McKnight, D., Maie, N., Cory, R., McDowell, W.H., Campbell, J.L., 2008. Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 113. <https://doi.org/10.1029/2008JG000683>

Jaouadi, M., Jebri, S., M'nif, A., 2019. Dissolved organic matter extracted from groundwater and heavy metals behavior in Ain Senan-Kef, Tunisia. *Groundwater for Sustainable Development* 9, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100254>

Jarvis, P., Jefferson, B., Gregory, J., Parsons, S.A., 2005. A review of floc strength and breakage. *Water Res.* 39, 3121–3137. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.022>

Jarvis, P., Sharp, E., Pidou, M., Molinder, R., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2012. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. *Water Research* 46, 4179–4187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.043>

Jimtaisong, A., Sarakonsri, T., 2019. Chitosan intercalated bentonite as natural adsorbent matrix for water-soluble sappanwood dye. *International Journal of Biological Macromolecules* 129, 737–743. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.078>

Jin, M.-Y., Lee, J.-J., Oh, H.-J., Nam, G.-S., Jeong, K.-S., Oh, J.-M., Chang, K.-H., 2019. The Response of Catchment Ecosystems in Eutrophic Agricultural Reservoirs to Water Quality Management Using DOM Fluorescence. *Sustainability* 11, 7207. <https://doi.org/10.3390/su11247207>

## K

---

Kacha, S., Ouali, M., Elmaleh, S., 1997. Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Revue des sciences de l'eau* 10, 233. <https://doi.org/10.7202/705279ar>

Kalantari, K., Afifi, A.M., Jahangirian, H., Webster, T.J., 2019. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer – Review. *Carbohydrate Polymers* 207, 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.011>

- Kalbitz, K., Geyer, S., Gehre, M., 2000. Land Use Impacts on the Isotopic Signature (13C, 14C, 15N) of Water-Soluble Fulvic Acids in A German Fen Area. *Soil Science* 165, 728–736. <https://doi.org/10.1097/00010694-200009000-00006>
- Kamdem, D.P., Shen, Z., Nabinejad, O., Shu, Z., 2019. Development of biodegradable composite chitosan-based films incorporated with xylan and carvacrol for food packaging application. *Food Packaging and Shelf Life* 21, 100344. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100344>
- Kan, C., Huang, C., Pan, J.R., 2002. Coagulation of high turbidity water: the effects of rapid mixing. <https://doi.org/10.2166/aqua.2002.0007>
- Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., Oort, E. van, 1996. The Swelling of Clays: Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite. *Science* 271, 1102–1104. <https://doi.org/10.1126/science.271.5252.1102>
- Katarina, R.K., Takayanagi, T., Oshima, M., Motomizu, S., 2006. Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* 558, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.010>
- Katrivesis, F.K., Karela, A.D., Papadakis, V.G., Paraskeva, C.A., 2019. Revisiting of coagulation-flocculation processes in the production of potable water. *Journal of Water Process Engineering* 27, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.12.007>
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z.-H., Bhatti, H.N., Nouren, S., 2018. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids* 256, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>
- Kausar, A., Naeem, K., Hussain, T., Nazli, Z.-H., Bhatti, H.N., Jubeen, F., Nazir, A., Iqbal, M., 2019. Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Materials Research and Technology* 8, 1161–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.020>
- Kean, T., Thanou, M., 2010. Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews, Chitosan-Based Formulations of Drugs, Imaging Agents and Biotherapeutics* 62, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.09.004>
- Kim, H.-C., Yu, M., Han, I., 2006. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. *Applied Geochemistry* 21, 1226–1239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.03.011>
- Kosobucki, P., Buszewski, B., 2014. Natural Organic Matter in Ecosystems - a Review. *Nova Biotechnologica et Chimica* 13. <https://doi.org/10.1515/nbec-2015-0002>
- Koutsopoulou, E., Koutselas, I., Christidis, G.E., Papagiannopoulos, A., Marantos, I., 2020. Effect of layer charge and charge distribution on the formation of chitosan - smectite bionanocomposites. *Applied Clay Science* 190, 105583. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105583>
- Kowalska, M., Güler, H., Cocke, D.L., 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Science of The Total Environment* 141, 223–240. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90030-2)

Krzeminski, P., Vogelsang, C., Meyn, T., Köhler, S.J., Poutanen, H., de Wit, H.A., Uhl, W., 2019. Natural organic matter fractions and their removal in full-scale drinking water treatment under cold climate conditions in Nordic capitals. *Journal of Environmental Management* 241, 427–438. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.024>

Kumar, A.S.K., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., 2012. Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 58–69. <https://doi.org/10.1021/ie201349h>

Kumar, S., Ghosh, N.C., Kazmi, A.A., 2016. Ballasted sand flocculation for water, wastewater and CSO treatment. *Environmental Technology Reviews* 5, 57–67. <https://doi.org/10.1080/21622515.2016.1207715>

## L

---

Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation (thesis). Limoges.

Lagaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam.

L'alimentation en eau potable [WWW Document], 2020. . Ministère des Solidarités et de la Santé. URL <https://solidarites-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/eaux/article/l-alimentation-en-eau-potable> (accessed 1.27.20).

Lamarque, G., Lucas, J.-M., Viton, C., Domard, A., 2005. Physicochemical behavior of homogeneous series of acetylated chitosans in aqueous solution: role of various structural parameters. *Biomacromolecules* 6, 131–142. <https://doi.org/10.1021/bm0496357>

LECLERC, D., 1997. Filtration sur support - Aspects théoriques.

LECLERC, D., LEC, P.L., 1981. Filtration, Théorie.

Lee, C.S., Robinson, J., Chong, M.F., 2014. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 92, 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>

Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578–587. <https://doi.org/10.1021/es00087a010>

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. *Water Research* 24, 591–606. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90192-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90192-9)

Leloup, M., 2013. Evaluation de l'impact des blooms algaux et d'efflorescences bactériennes sur les caractéristiques de la matière organique des eaux naturelles (thesis). Limoges.

Lertsutthiwong, P., Noomun, K., Khunthon, S., Limpanart, S., 2012. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite. *Progress in Natural Science: Materials International* 22, 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.008>

Les différentes étapes d'une filière classique de traitement d'eau potable - Eau en Poitou-Charentes : RPDE [WWW Document], 2020. URL <http://www.eau-poitou-charentes.org/Les-differentes-etapes-d-une.html#prettyPhoto> (accessed 7.30.20).

Lewis, R., van Leeuwen, J.A., Smernik, R.J., Chow, C.W.K., Everson, A., Nothrop, S.C., Beecham, S., 2011. Changes in the organic character of post-coagulated Pinus radiata sulfite pulp mill wastewater under aerated stabilization basin treatment—A laboratory scale study. *Chemical Engineering Journal* 175, 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.089>

Li, J., Cai, J., Zhong, L., Cheng, H., Wang, H., Ma, Q., 2019. Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution. *Applied Clay Science* 167, 9–22. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.003>

Li, J., Song, X., Pan, J., Zhong, L., Jiao, S., Ma, Q., 2013. Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight. *International Journal of Biological Macromolecules* 62, 4–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.009>

Li, L., Wang, Y., Zhang, W., Yu, S., Wang, X., Gao, N., 2020. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* 381, 122676. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122676>

Li, L., Zhang, J., Sun, H., xu, J., Sun, D., 2012. Dispersion stability of organoclay in octane improved by adding nonionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 415, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.09.026>

Li, W.-T., Xu, Z.-X., Li, A.-M., Wu, W., Zhou, Q., Wang, J.-N., 2013. HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis. *Water Research* 47, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.040>

Li, Z., Chen, T., Cui, F., Xie, Y., Xu, W., 2017. Impact of chitosan and polyacrylamide on formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products. *Chemosphere* 178, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.140>

Libio, I.C., Demori, R., Ferrão, M.F., Lionzo, M.I.Z., da Silveira, N.P., 2016. Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. *Materials Science and Engineering: C* 67, 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.009>

Liu, C., Li, Z., Berhe, A.A., Xiao, H., Liu, L., Wang, D., Peng, H., Zeng, G., 2019. Characterizing dissolved organic matter in eroded sediments from a loess hilly catchment using fluorescence EEM-PARAFAC and UV–Visible absorption: Insights from source identification and carbon cycling. *Geoderma* 334, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.07.029>

Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., Amal, R., 2010. Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian surface waters using multiple analytical techniques. *Organic Geochemistry* 41, 124–129.

## M

---

- Ma, C., Xu, H., Zhang, L., Pei, H., Jin, Y., 2018. Use of fluorescence excitation–emission matrices coupled with parallel factor analysis to monitor C- and N-DBPs formation in drinking water recovered from cyanobacteria-laden sludge dewatering. *Science of The Total Environment* 640–641, 609–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.369>
- Mahdavi, M., Amin, M., Hajizadeh, Y., Farrokhzadeh, H., Ebrahimi, A., 2016. Removal of Different NOM Fractions from Spent Filter Backwash Water by Polyaluminum Ferric Chloride and Ferric Chloride. *Arabian Journal for Science and Engineering* 42. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2364-3>
- Malcolm, R.L., MacCarthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environment International*, *Environment International* 18, 597–607. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(92\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0160-4120(92)90027-2)
- Marchessault, R.H., 1990. Chitin and chitosan: Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications: Edited by Gudmund Skjåk-Braek, Thorleif Anthonsen, and Paul Sandford. Elsevier Science Publishers Ltd., London, 1989, XXII + Author and Subject Index, £ 86.00. *Carbohydrate Research* 201, C1–C2. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(90\)84252-P](https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84252-P)
- Martinez Perez, A., Catalá, T., Nieto-Cid, M., Otero, J., Álvarez, M., Emelianov, M., Reche, I., Alvarez-Salgado, X.A., Aristegui, J., 2019. Dissolved organic matter (DOM) in the open Mediterranean Sea. II: Basin–wide distribution and drivers of fluorescent DOM. *Progress In Oceanography* 170. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2018.10.019>
- Matilainen, A., Lindqvist, N., Tuhkanen, T., 2005. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process. *Environ Technol* 26, 867–875. <https://doi.org/10.1080/09593332608618502>
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M., 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 159, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>
- Matthes, W., Madsen, F.T., Kahr, G., 1999. Sorption of Heavy-Metal Cations by Al and Zr-Hydroxy-Intercalated and Pillared Bentonite. *Clays Clay Miner.* 47, 617–629. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470508>
- McBride, M.B., MCBRIDE, M.B.A., McBride, P.D. of S.C.M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- MÉRIGUET, G., 1997. *Filtration - Technologie*.
- Minke, R., Blackwell, J., 1978. The structure of  $\alpha$ -chitin. *Journal of Molecular Biology* 120, 167–181. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(78\)90063-3](https://doi.org/10.1016/0022-2836(78)90063-3)
- Mirmohseni, A., Seyed Dorraji, M.S., Figoli, A., Tasselli, F., 2012. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling. *Bioresource Technology* 121, 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.067>
- Mittal, H., Ray, S.S., Kaith, B.S., Bhatia, J.K., Sukriti, Sharma, J., Alhassan, S.M., 2018. Recent progress in the structural modification of chitosan for applications in diversified biomedical fields. *European Polymer Journal* 109, 402–434. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.013>



M.L. Silva, S., R.C. Braga, C., Fook, M., M.O. Raposo, C., Carvalho, L., Canedo, E., 2012. Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites. p. (22 pp). <https://doi.org/10.13140/2.1.3806.5609>

Mohammadzadeh Pakdel, P., Peighambaroust, S.J., 2018. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. Carbohydrate Polymers 201, 264–279. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.070>

Mortland, M.M., 1970. Clay-Organic Complexes and Interactions, in: Brady, N.C. (Ed.), Advances in Agronomy. Academic Press, pp. 75–117. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60266-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60266-7)

Mujtaba, M., Morsi, R.E., Kerch, G., Elsabee, M.Z., Kaya, M., Labidi, J., Khawar, K.M., 2019. Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. International Journal of Biological Macromolecules 121, 889–904. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.109>

Muller, C., Baker, A., Hutchinson, R., Fairchild, I., Kidd, C., 2008. Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry. Atmospheric Environment 8036–8045. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.042>

Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. Anal. Methods 5, 6557–6566. <https://doi.org/10.1039/C3AY41160E>

## N

---

Na, P., Jia, X., Yuan, B., Li, Y., Na, J., Chen, Y., Wang, L., 2010. Arsenic adsorption on Ti-pillared montmorillonite. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85, 708–714. <https://doi.org/10.1002/jctb.2360>

Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K., Fukushima, T., 2004. Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater. Limnology 5, 87–94. <https://doi.org/10.1007/s10201-004-0121-x>

Nemerow, N.L. (Ed.), 2007. Chapter 6 - Removal of colloidal solids, in: Industrial Waste Treatment. Butterworth-Heinemann, Burlington, pp. 79–88. <https://doi.org/10.1016/B978-012372493-9/50041-7>

Nesic, A.R., Velickovic, S.J., Antonovic, D.G., 2012. Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. Journal of Hazardous Materials 209–210, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.020>

Ngah, W.S.W., Musa, A., 1998. Adsorption of humic acid onto chitin and chitosan. Journal of Applied Polymer Science 69, 2305–2310. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2305::AID-APP1>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2305::AID-APP1>3.0.CO;2-C)

Nowacki, K., Galiński, M., Stępnia, I., 2019. Synthesis and characterization of modified chitosan membranes for applications in electrochemical capacitor. Electrochimica Acta 320, 134632. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134632>

Nuzzo, A., Sánchez, A., Fontaine, B., Piccolo, A., 2013. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. J. Geochem. Explor., Molecular Aspects of



## O

---

Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T., Yui, T., Ogawa, K., 1997. Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan. *Macromolecules* 30, 5849–5855. <https://doi.org/10.1021/ma970509n>

O’Melia, C.R., 2006. Chapter 18 - Fundamentals of particle stability, in: Newcombe, G., Dixon, D. (Eds.), *Interface Science and Technology, Interface Science in Drinking Water Treatment*. Elsevier, pp. 317–362. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80087-6](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80087-6)

## P

---

Park, S.M., Jun, H.B., Jung, M.S., Koo, H.M., 2006. Effects of velocity gradient and mixing time on particle growth in a rapid mixing tank. *Water Sci Technol* 53, 95–102. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.212>

Parolo, M.E., Savini, M.C., Vallés, J.M., Baschini, M.T., Avena, M.J., 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Applied Clay Science* 40, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.003>

Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008. A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33, 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>

Peng, J., Yi, H., Song, S., Zhan, W., Zhao, Y., 2019. Driving force for the swelling of montmorillonite as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study. *Results in Physics* 12, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.011>

Perassi, I., Borgnino, L., 2014. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO<sub>3</sub>–montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. *Geoderma* 232–234, 600–608. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.017>

Pereira, F.A.R., Sousa, K.S., Cavalcanti, G.R.S., França, D.B., Queiroga, L.N.F., Santos, I.M.G., Fonseca, M.G., Jaber, M., 2017. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 3309–3318. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>

Pérez-Calderón, J., Santos, M.V., Zaritzky, N., 2018. Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6749–6760. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.039>

Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K., 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36, 4552–4562.

Polubesova, T., Rytwo, G., Nir, S., Serban, C., Margulies, L., 1997. Adsorption of Benzyltrimethylammonium and Benzyltriethylammonium on Montmorillonite: Experimental Studies and Model Calculations. *Clays Clay Miner.* 45, 834–841. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450607>

Portail CNRS, L'Eau douce une ressource précieuse, Sagascience. URL <http://sagascience.cnrs.fr/doseau/accueil.html>.

Pullin, M.J., Anthony, C., Maurice, P.A., 2007. Effects of iron on the molecular weight distribution, light absorption, and fluorescence properties of natural organic matter. *Environ. Eng. Sci.* 24, 987–997. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.0040>

## Q

---

Qian, Z., Hu, G., Zhang, S., Yang, M., 2008. Preparation and characterization of montmorillonite–silica nanocomposites: A sol–gel approach to modifying clay surfaces. *Physica B-condensed Matter - PHYSICA B* 403, 3231–3238. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.008>

Quaranta, M.L., Mendes, M.D., MacKay, A.A., 2012. Similarities in effluent organic matter characteristics from Connecticut wastewater treatment plants. *Water Res.* 46, 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.010R>

Rahni, M., 1994. Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanisme et comparaison avec l'adsorption. Poitiers, France.

Rapport Annuel Eau Potable Grand Poitiers, 2018. URL <https://www.grandpoitiers.fr/au-quotidien/eau-et-assainissement/eau/dou-vient-mon-eau>.

Ratajska, M., Strobin, G., Wiśniewska-Wrona, M., Ciechańska, D., Struszczyk, H., Boryniec, S., Binias, D., Biniaś, W., 2003. Studies on the biodegradation of chitosan in an aqueous medium. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 11, 75–79.

Razali, M.A.A., Ahmad, Z., Ahmad, M.S.B., Ariffin, A., 2011. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal* 166, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.011>

Rehab, A., Akelah, A., Agag, T., Shalaby, N., 2007. Polyurethane-nanocomposite materials via in situ polymerization into organoclay interlayers. *Polymers for Advanced Technologies* 18, 463–471. <https://doi.org/10.1002/pat.887>

Renault, F., Sancey, B., Badot, P.-M., Crini, G., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* 45, 1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>

Reyes, T.G., Crisosto, J.M., 2016. Characterization of Dissolved Organic Matter in River Water by Conventional Methods and Direct Sample Analysis-Time of Flight-Mass Spectrometry [WWW Document]. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2016/1537370>

Rizzo, L., Di Gennaro, A., Gallo, M., Belgiorno, V., 2008. Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. *Separation and Purification Technology* 62, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.020>

Rodier, J., Fabre, R., 1960. L'Analyse chimique et physico-chimique de l'eau : Eaux naturelles, eaux usées, 2e édition. Dunod Évreux, impr. Hérissey.

Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., 2016. L'analyse de l'eau - 10e éd. Dunod.

Rondeau, V., Commenges, D., Jacqmin-Gadda, H., Dartigues, J.F., 2000. Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: an 8-year follow-up study. *Am. J. Epidemiol.* 152, 59–66. <https://doi.org/10.1093/aje/152.1.59>

Roussy, J., Van Vooren, M., Dempsey, B.A., Guibal, E., 2005a. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Res.* 39, 3247–3258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.039>

Roussy, J., Van Vooren, M., Dempsey, B.A., Guibal, E., 2005b. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research* 39, 3247–3258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.039>

Rozainy, M.A.Z.M.R., Hasif, M., Syafalny, Puganeshwary, P., Afifi, A., 2014. Combination of Chitosan and Bentonite as Coagulant Agents in Dissolved Air Flotation. *APCBEE Procedia*, 5th International Conference on Environmental Science and Development -- ICESD 2014 10, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.10.044>

Rytwo, G., 2012. The Use of Clay-Polymer Nanocomposites in Wastewater Pretreatment [WWW Document]. *The Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1100/2012/498503>

Rytwo, G., Lavi, R., Rytwo, Y., Monchase, H., Dultz, S., König, T.N., 2013. Clarification of olive mill and winery wastewater by means of clay–polymer nanocomposites. *Science of The Total Environment* 442, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.031>

Rytwo, G., Rettig, A., Gonen, Y., 2011. Organo-sepiolite particles for efficient pretreatment of organic wastewater: Application to winery effluents. *Applied Clay Science* 51, 390–394. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.029>

## S

---

Saengprachum, N., Cai, D., Li, M., Li, L., Lin, X., Qiu, T., 2019. Acidic chitosan membrane as an efficient catalyst for biodiesel production from oleic acid. *Renewable Energy* 143, 1488–1499. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.101>

Saha, T., Bhoumik, N., Karmaker, S., Ghani, M., Ichikawa, H., Fukumori, Y., 2010. Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution 2, 898–906.

Saha, U., Taniguchi, S., Sakurai, K., 2002. Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Science Society of America Journal* 66, 117. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1170>

Salam, H., Dong, Y., Davies, I., 2015. 6 - Development of biobased polymer/clay nanocomposites: A critical review, in: Dong, Yu, Umer, R., Lau, A.K.-T. (Eds.), *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Woodhead Publishing, pp. 101–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100079-3.00006-5>

Sanchez, N.P., Skeriotis, A.T., Miller, C.M., 2014. A PARAFAC-based long-term assessment of DOM in a multi-coagulant drinking water treatment scheme. *Environ. Sci. Technol.* 48, 1582–1591. <https://doi.org/10.1021/es4049384>

- Sanchez, N.P., Skeriotis, A.T., Miller, C.M., 2013. Assessment of dissolved organic matter fluorescence PARAFAC components before and after coagulation–filtration in a full scale water treatment plant. *Water Research* 47, 1679–1690. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.032>
- Sandri, G., Bonferoni, M.C., Rossi, S., Ferrari, F., Aguzzi, C., Viseras, C., Caramella, C., 2016. 19 - Clay minerals for tissue regeneration, repair, and engineering, in: Ågren, M.S. (Ed.), *Wound Healing Biomaterials*. Woodhead Publishing, pp. 385–402. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-456-7.00019-2>
- Sarode, S., Upadhyay, P., Khosa, M.A., Mak, T., Shakir, A., Song, S., Ullah, A., 2019. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules* 121, 1086–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089>
- Schatz, C., Domard, A., Viton, C., Pichot, C., Delair, T., 2004. Versatile and efficient formation of colloids of biopolymer-based polyelectrolyte complexes. *Biomacromolecules* 5, 1882–1892. <https://doi.org/10.1021/bm049786+>
- Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T., Bergaya, F., 2018. 1 - Clay minerals and their surfaces, in: Schoonheydt, R., Johnston, C. T., Bergaya, F. (Eds.), *Developments in Clay Science, Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9>
- Sen Gupta, B., E. Ako, J., 2005. Application of guar gum as a flocculant aid in food processing and potable water treatment. *European Food Research and Technology* 221, 746–751. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0056-4>
- Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990. Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis. *Water Research* 24, 911–916. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90142-S](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90142-S)
- Shapiro, J., 1957. Chemical and Biological Studies on the Yellow Organic Acids of Lake Water. *Limnology and Oceanography* 2, 161–179. <https://doi.org/10.1002/lno.1957.2.3.0161>
- Sharma, B., Dhuldhoya, N., Merchant, U., 2006. Flocculants—an Ecofriendly Approach. *Journal of Polymers and the Environment* 14, 195–202. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x>
- Sharp, E.L., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Science of The Total Environment* 363, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.032>
- Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006b. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 286, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.03.009>
- Shen, Y.-H., 2004. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 232, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.014>
- Shi, Y., Fan, M., Brown, R.C., Sung, S., Van Leeuwen, J., 2004. Comparison of corrosivity of polymeric sulfate ferric and ferric chloride as coagulants in water treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43, 955–964. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.09.001>
- Shutova, Y., Rao, N.R.H., Zamyadi, A., Baker, A., Bridgeman, J., Lau, B., Henderson, R.K., 2020. Characterisation of dissolved organic matter to optimise powdered activated carbon and clarification

removal efficiency. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 6, 2065–2077. <https://doi.org/10.1039/D0EW00149J>

Shutova, Y., Baker, A., Bridgeman, J., Henderson, R.K., 2014. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. *Water Research* 54, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.053>

Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S., Silva Filho, E.C., 2012. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *Chemical Engineering Journal* 203, 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.009>

Singley, J.E., Black, A.P., 1967. Hydrolysis Products of Iron (III). *Journal AWWA* 59, 1549–1564. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1967.tb03485.x>

Smith, D.W., 1977. Ionic hydration enthalpies. *J. Chem. Educ.* 54, 540. <https://doi.org/10.1021/ed054p540>

Srinivasan, R., 2011. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water [WWW Document]. *Advances in Materials Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1155/2011/872531>

Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)

Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd Edition | Wiley [WWW Document]. Wiley.com. URL <https://www.wiley.com/en-us/Humus+Chemistry%3A+Genesis%2C+Composition%2C+Reactions%2C+2nd+Edition-p-9780471594741> (accessed 1.27.20).

Striegel, A.M., 2017. Chapter 10 - Size-exclusion chromatography, in: Fanali, S., Haddad, P.R., Poole, C.F., Riekkola, M.-L. (Eds.), *Liquid Chromatography* (Second Edition). Elsevier, pp. 245–273. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805393-5.00010-5>

Stumm, W., Lee, G.F., 1960. The chemistry of aqueous iron. *Schweiz. Z. Hydrologie* 22, 295. <https://doi.org/10.1007/BF02503278>

Sun, Y., Zhu, C., Sun, W., Xu, Y., Xiao, X., Zheng, H., Wu, H., Liu, C., 2017. Plasma-initiated polymerization of chitosan-based CS-g-P(AM-DMDAAC) flocculant for the enhanced flocculation of low-algal-turbidity water. *Carbohydrate Polymers* 164, 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.010>

Sun, X.-F., Wang, S.-G., Liu, X.-W., Gong, W.-X., Bao, N., Ma, Y., 2008. The effects of pH and ionic strength on fulvic acid uptake by chitosan hydrogel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324, 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.023>

Suopajarvi, T., 2015. *Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications*.

Syafalni, S., Abustan, I., Zakaria, S.N.F., Zawawi, M.H., Rahim, R.A., 2012. Raw water treatment using bentonite-chitosan as a coagulant. *Water Science and Technology: Water Supply* 12, 480–488. <https://doi.org/10.2166/ws.2012.016>

Szygula, A., Guibal, E., Ruiz, M., Sastre, A., 2008. The Removal of Sulphonated Azo Dyes by Coagulation with Chitosan. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 330, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.08.001>

## T

---

Tabriz, A., Ur Rehman Alvi, M.A., Khan Niazi, M.B., Batool, M., Bhatti, M.F., Khan, A.L., Khan, A.U., Jamil, T., Ahmad, N.M., 2019. Quaternized trimethyl functionalized chitosan based antifungal membranes for drinking water treatment. *Carbohydrate Polymers* 207, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.066>

Tanaka, K., Nishida, K., Gabrys, B., Lawrence, M., Kanaya, T., 2014. Critical Dissolution Ionic Strength of Aqueous Solution of Chitosan Hydrochloride Salt. *Sen-i Gakkaishi (Journal of the Society of Fiber Science and Technology, Japan)* 70, 225–231. <https://doi.org/10.2115/fiber.70.225>

Tao, L., Xiao-Feng, T., Yu, Z., Tao, G., 2010. Swelling of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>-montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. *Chinese Phys. B* 19, 109101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/10/109101>

Taşdemir, T., 2012. Effect of Mixing Conditions on Flocculation (conference paper). Eskisehir Osmangazi University.

Tebbutt, T.H.Y., 1983. CHAPTER 12 - Coagulation, in: Tebbutt, T.H.Y. (Ed.), *Principles of Water Quality Control (Third Edition)*. Pergamon, Oxford, pp. 124–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-028704-1.50017-5>

Teh, C.Y., Wu, T.Y., Juan, J.C., 2014. Optimization of agro-industrial wastewater treatment using unmodified rice starch as a natural coagulant. *Industrial Crops and Products* 56, 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.018>

Teixeira, M.R., Sousa, V., Rosa, M.J., 2010. Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. *Water Research* 44, 3337–3344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.012>

Teng, M.-Y., Lin, S.-H., 2006. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 201, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.521>

Theng, B.K.G. (Ed.), 1979. Chapter 12 Humic Substances, in: *Developments in Soil Science, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*. Elsevier, pp. 283–326. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70123-5](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70123-5)

Tetsuka, H., Katayama, I., Sakuma, H., Tamura, K., 2018. Effects of humidity and interlayer cations on the frictional strength of montmorillonite. *Earth, Planets and Space* 70, 56. <https://doi.org/10.1186/s40623-018-0829-1>

Tetteh, E.K., Rathilal, S., 2019. Application of Organic Coagulants in Water and Wastewater Treatment. *Organic Polymers*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84556>

Thakur, G., Singh, A., Singh, I., 2016. Chitosan-Montmorillonite Polymer Composites: Formulation and Evaluation of Sustained Release Tablets of Aceclofenac. *Sci Pharm* 84, 603–618. <https://doi.org/10.3390/scipharm84040603>

Thomassin, J.-H., Didier, G., Proust, D., Pantet, A., Fontaine, C., Dauger, N., Laforest, C., 2008. La montmorillonite de Montmorillon : le minéral mythique de la géotechnique retrouvé.

Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463–466. <https://doi.org/10.1021/es00086a012>

Toor, M., Jin, B., Dai, S., Vimonses, V., 2015. Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.033>

## U

---

Umpuch, C., Sakaew, S., 2013. Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 35, 451–459.

Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Morillo, E., Maqueda, C., 1998. Modeling Adsorption-Desorption Processes of Cd on Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 46, 423–428. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460406>

Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C., 2002. Modeling Adsorption-Desorption Processes of Cu on Edge and Planar Sites of Montmorillonite. *Environmental science & technology* 36, 2677–83. <https://doi.org/10.1021/es011154x>

Unuabonah, E., Ugwuja, C., Omorogie, D.M., Adewuyi, A., Oladoja, N., 2018. Clays for Efficient Disinfection of Bacteria in Water. *Applied Clay Science* 151, 211–223.

## V

---

Van Vooren, M., Dempsey, B.A., Roussy, J., 2006. A Review of the Use of Chitosan for the Removal of Particulate and Dissolved Contaminants AU - Guibal, Eric. *Separation Science and Technology* 41, 2487–2514. <https://doi.org/10.1080/01496390600742807>

Vansant, E., Uytterhoeven, J.B., 1972. Thermodynamics of the Exchange of n-Alkylammonium Ions on Na-Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 20, 47–54. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200106>

Vargel, C., 2020. Corrosion of Aluminium - 1st Edition [WWW Document]. URL <https://www.elsevier.com/books/corrosion-of-aluminium/vargel/978-0-08-044495-6> (accessed 3.2.20).

Velde, B.D., Meunier, A., Meunier, A., 2008. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Allemagne.

Vince, F., Aoustin, E., Bréant, P., Marechal, F., 2008. LCA tool for the environmental evaluation of potable water production. *Desalination*, European Desalination Society and Center for Research and



Technology Hellas (CERTH), Sani Resort 22 –25 April 2007, Halkidiki, Greece 220, 37–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.021>

Vogelsang, C., Andersen, D.O., Hey, A., Hakonsen, T., Jantsch, T.G., Müller, E.D., Pedersen, M.A., Varum, K.M., 2004. Removal of humic substances by chitosan. *Water Science and Technology: Water Supply* 4, 121–129. <https://doi.org/10.2166/ws.2004.0100>

## W

---

Wahid, Z., Ismail, A., Salim, M., Abdul Munaim, P.Dr.M.S., Matsuura, T., 2009. Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. *Separation and Purification Technology* 65, 193–210. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.018>

Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C., Lee, J.-F., Chao, H.-P., 2004. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J Colloid Interface Sci* 280, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.009>

Wang, J., Li, A., Zhou, Y., Xu, L., 2009. Study on the influence of humic acid of different molecular weight on basic ion exchange resin's adsorption capacity. *Chinese Chemical Letters - CHIN CHEM LETT* 20, 1478–1482. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2009.07.013>

Wang, L., Zhang, J., Wang, A., 2008. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 322, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.019>

Wang, Q.Z., Chen, X.G., Liu, N., Wang, S.X., Liu, C.S., Meng, X.H., Liu, C.G., 2006. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydrate polymers* 65, 194–201.

Wang, D., Zhao, Y., Xie, J., Chow, C.W.K., van Leeuwen, J., 2013. Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters. *Sep. Purif. Technol.* 110, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.020>

Wang, Z., Cao, J., Meng, F., 2015. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching. *Water Res.* 68, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.024>

Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., Yang, H., 2018. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research* 143, 608–631. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.029>

Wu, F.-C., Tseng, R.-L., Juang, R.-S., 2000. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials* 73, 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00168-5)

Wu, L., Liao, L., Lv, G., 2015. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 454, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.021>



Wünsch, U.J., Bro, R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Murphy, K.R., 2019. Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence. *Anal. Methods* 11, 888–893. <https://doi.org/10.1039/C8AY02422G>

Wypych, F., Bergaya, F., Schoonheydt, R.A., 2018. 10 - From polymers to clay polymer nanocomposites, in: Schoonheydt, R., Johnston, C.T., Bergaya, F. (Eds.), *Developments in Clay Science, Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier, pp. 331–359. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00010-X>

## X

---

Xiaoping, W., Zhang, F., Kung, H., Ghulam, A., Trumbo, A., Yang, J., Ren, Y., Jing, Y., 2017. Evaluation and estimation of surface water quality in an arid region based on EEM-PARAFAC and 3D fluorescence spectral index: A case study of the Ebinur Lake Watershed, China. *CATENA* 155, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.03.006>

Xing, L., Fan, Y.-T., Shen, L.-J., Yang, C.-X., Liu, X.-Y., Ma, Y.-N., Qi, L.-Y., Cho, K.-H., Cho, C.-S., Jiang, H.-L., 2019. pH-sensitive and specific ligand-conjugated chitosan nanogels for efficient drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules* 141, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.237>

## Y

---

Yadav, V.B., Gadi, R., Kalra, S., 2019. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 232, 803–817. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.120>

Yan, M., Lu, Y., Gao, Y., Benedetti, M.F., Korshin, G.V., 2015. In-Situ Investigation of Interactions between Magnesium Ion and Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8323–8329. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00003>

Yang, L., Chen, W., Zhuang, W.-E., Cheng, Q., Li, W., Wang, H., Guo, W., Chen, C.-T.A., Liu, M., 2019. Characterization and bioavailability of rainwater dissolved organic matter at the southeast coast of China using absorption spectroscopy and fluorescence EEM-PARAFAC. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 217, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.11.002>

Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., Li, A., 2016a. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* 95, 59–89. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>

Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., Li, A., 2016b. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research* 95, 59–89. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068>

Yang, Z., Degorce-Dumas, J.-R., Yang, H., Guibal, E., Li, A., Cheng, R., 2014. Flocculation of *Escherichia coli* Using a Quaternary Ammonium Salt Grafted Carboxymethyl Chitosan Flocculant. *Environ. Sci. Technol.* 48, 6867–6873. <https://doi.org/10.1021/es500415v>

Yang, Z., Shang, Y., Lu, Y., Chen, Y., Huang, X., Chen, A., Jiang, Y., Gu, W., Qian, X., Yang, H., Cheng, R., 2011. Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants. *Chemical Engineering Journal* 172, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.106>

Yates, C.A., Johns, P.J., Owen, A.T., Brailsford, F.L., Glanville, H.C., Evans, C.D., Marshall, M.R., Jones, D.L., Lloyd, C.E.M., Jickells, T., Evershed, R.P., 2019. Variation in dissolved organic matter (DOM) stoichiometry in U.K. freshwaters: Assessing the influence of land cover and soil C:N ratio on DOM composition. *Limnology and Oceanography* 64, 2328–2340. <https://doi.org/10.1002/lno.11186>

Yazbeck, D., 2018. Développement d'une méthode d'analyse des matières organiques dissoutes par couplage chromatographie liquide haute performance-exclusion stérique (HPLC-SEC) - détecteurs UV - fluorimétrie - analyseur de carbone en ligne. Rapport de recherche pour l'obtention du master recherche Qualité et traitement de l'eau. Ecole Nationale Supérieure D'Ingénieurs de POITIERS

Yee, L.F., Abdullah, M.P., Abdullah, A., Ishak, B., Nidzham, K., Abidin, Z., 2009. HYDROPHOBICITY CHARACTERISTICS OF NATURAL ORGANIC MATTER AND THE FORMATION OF THM (Pencirian Kehidrofobikan Sebatian Organik Semulajadi dan Pembentukan THM).

Yu, T., Qu, C., Fan, D., Xu, R., 2018. Effects of Bentonite Activation Methods on Chitosan Loading Capacity. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 13, 14–23. <https://doi.org/10.9767/bcrec.13.1.1040.14-23>

Yu, G.-H., Luo, Y.-H., Wu, M.-J., Tang, Z., Liu, D.-Y., Yang, X.-M., Shen, Q.-R., 2010. PARAFAC modeling of fluorescence excitation–emission spectra for rapid assessment of compost maturity. *Bioresource Technology* 101, 8244–8251. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.007>

Yuan, P., Fan, M., Yang, D., He, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., Chen, T., 2009. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 166, 821–829. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.083>

Yukselen, M.A., Gregory, J., 2004. The effect of rapid mixing on the break-up and re-formation of flocs [WWW Document]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. URL <https://eurekamag.com/research/004/350/004350610.php> (accessed 10.17.19).

## Z

---

Zamanizadeh, H.R., Shishesaz, M.R., Danaee, I., Zaarei, D., 2015. Investigation of the corrosion protection behavior of natural montmorillonite clay/bitumen nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings* 78, 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.011>

Zemmouri, H., Drouiche, M., Sayeh, A., Lounici, H., Mameri, N., 2012. Coagulation Flocculation Test of Keddara's Water Dam Using Chitosan and Sulfate Aluminium. *Procedia Engineering*, SWEE'11 33, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1202>

Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Wang, J., Tu, Y., Chen, X., Cao, C., Gu, F., Liu, S., Jiang, T., 2019a. Interfacial reaction between humic acid and Ca-Montmorillonite: Application in the preparation of a novel pellet binder. *Applied Clay Science* 180, 105177. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105177>

- Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Wang, J., Tu, Y., Chen, X., Cao, C., Gu, F., Liu, S., Jiang, T., 2019b. Interfacial reaction between humic acid and Ca-Montmorillonite: Application in the preparation of a novel pellet binder. *Applied Clay Science* 180, 105177. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105177>
- Zhao, H., Wang, L., Zhang, Z.H., Zhao, B., Zhang, H.W., Zhang, H., Ma, R., 2013. Study on Chemical Pre-Oxidation Enhanced Coagulation for Micro-Polluted Raw Water Treatment [WWW Document]. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.777.472>
- Zhu, L., Wang, L., Xu, Y., 2017. Chitosan and surfactant co-modified montmorillonite: A multifunctional adsorbent for contaminant removal. *Applied Clay Science* 146, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.027>
- Zhu, R., Chen, Q., Liu, H., Ge, F., Zhu, L., Zhu, J., He, H., 2014. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. *Applied Clay Science* 88–89, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.010>
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H., 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123, 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.024>
- Zhu, R., Zhu, L., Xu, L., 2007. Sorption characteristics of CTMA–bentonite complexes as controlled by surfactant packing density. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 294, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.016>

## **ANNEXES**

---

### Annexe 3-1. Etude de la reproductibilité de la préparation des hybrides basée sur leur structure (analyses DRX)

Trois hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) (KCl 400) ont été préparés dans les mêmes conditions par le même opérateur dans un même lot, puis analysés par Diffraction des Rayons X (Figure 3-15). Les pics caractéristiques de la structure des hybrides se situent pour chaque diffractogramme à  $2\Theta=4,0^\circ$  et  $2\Theta=7,7^\circ$ , soit respectivement des distances basales  $d=22,15 \text{ \AA}$  et  $d=11,30 \text{ \AA}$ . L'absence de variation significative entre les diffractogrammes permet de montrer la reproductibilité de la préparation des hybrides au niveau de l'intercalation du chitosan dans les espaces interfoliaires de la MMT.

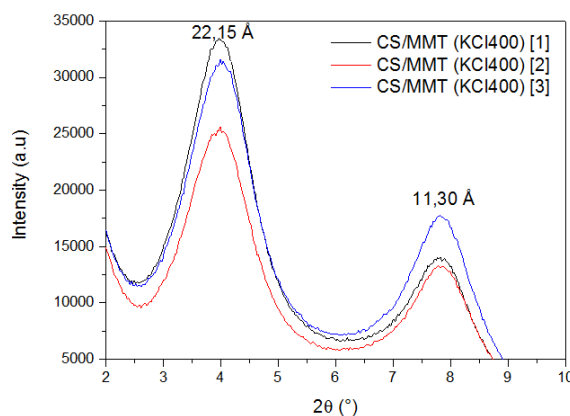


Figure 3-15. Diffractogrammes de trois hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) (KCl 400)

La reproductibilité a également été observée pour des hybrides préparés dans les mêmes conditions opératoires par un même opérateur mais dans des lots différents. En figure 3-16.a, les trois hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) [1], [2] et [3] correspondent respectivement à des préparations de 2017, 2019 et 2020. De même, les hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) de la figure 3-16.b correspondent à [1]=2018, [2]=début 2019, [3]=fin 2019, [4]=2020.

Pour les deux Figures (3-16.a et 3-16.b), de légères variations peu significatives sont visibles à  $2\Theta \approx 7,7^\circ$ . En revanche, les déplacements de pics et les variations de distances basales sont plus visibles aux faibles angles  $2\Theta$ . Ainsi, dans le cas de l'hybride non séché (Figure 3-16.a), les feuillets contenant du chitosan intercalé ont une épaisseur variant entre  $22,69 \text{ \AA}$  et  $24,19 \text{ \AA}$ , tandis que pour l'hybride séché, la distance basale varie entre  $23,13$ - $25,60 \text{ \AA}$  (Figure 3-16.b). Ces variations peuvent découler de plusieurs facteurs : la méthode de préparation, jouant sur l'intercalation du chitosan entre les feuillets de MMT et donc l'épaisseur de l'espace interfoliaire, la méthode de séchage et de remise en suspension dans l'eau ultra-pure, pouvant modifier l'intercalation du chitosan dans les espaces interfoliaires des argiles, et la quantité d'eau interfoliaire qui peut varier en fonction de l'humidité relative au moment de l'enregistrement du diffractogramme. Il est également observé qu'en fonction des lots d'hybrides, les pics de diffraction à  $2\Theta \approx 3,5^\circ$  peuvent être symétriques ou asymétriques. Les pentes fortement descendantes aux petits angles ne sont pas interprétables dans ce contexte et nécessiteraient un autre type d'équipement pour s'intéresser à la diffusion aux petits angles dont le laboratoire ne dispose pas.

Néanmoins, les préparations des lots d'hybrides sont considérées comme étant reproductibles. Il est à noter que dans ce manuscrit, et pour chaque paramètre envisagé comme pouvant modifier la

structure des hybrides chitosan-montmorillonite (poids moléculaire du polymère, ratio massique, etc...), un hybride non séché (CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud)) a été systématiquement préparé en parallèle des autres préparations pour servir de référence sur les graphiques et ainsi minimiser les variations découlant des préparations et des analyses.

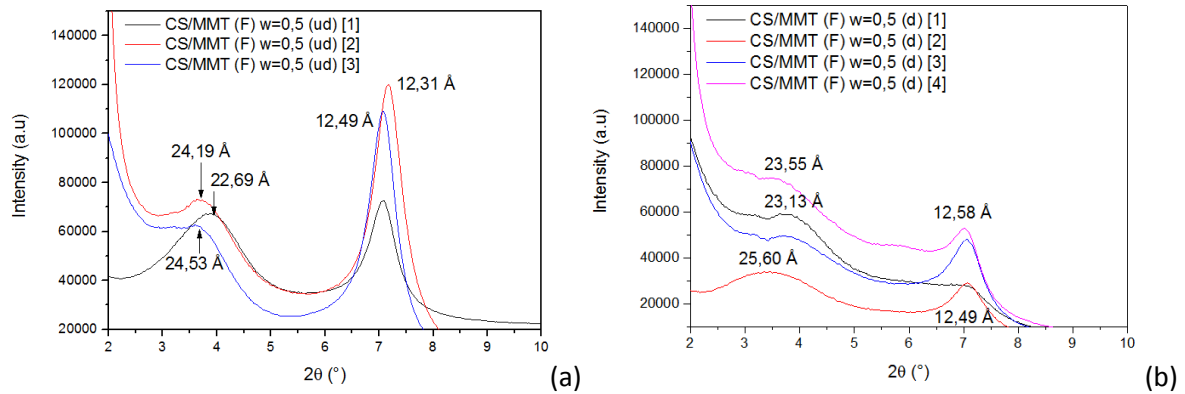


Figure 3-16. Diffractogrammes (a) de trois hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) préparés entre 2017 et 2020, (b) trois hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) préparés entre 2018-2020

### Annexe 3-2. Etude de la reproductibilité de la préparation des hybrides sur leur réactivité (jar-tests)

La Figure 3-17.a montre quatre isothermes de sorption obtenus à partir de 4 hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) préparés dans les mêmes conditions opératoires. Sur la gamme de concentration de 2-20 mg-MO/L, le coefficient de variation (CV) de la quantité de MO sorbé par gramme de chitosan ( $Q_e$ ) varie entre 12% pour les concentrations en MO les plus élevées et 32% pour les concentrations les plus basses.

En Figure 3.17.b, les trois isothermes de sorption sont issus d'un même hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) testé en trois bancs de jar-tests successifs. Dans ce cas, le coefficient de variation est situé entre 6-45%.

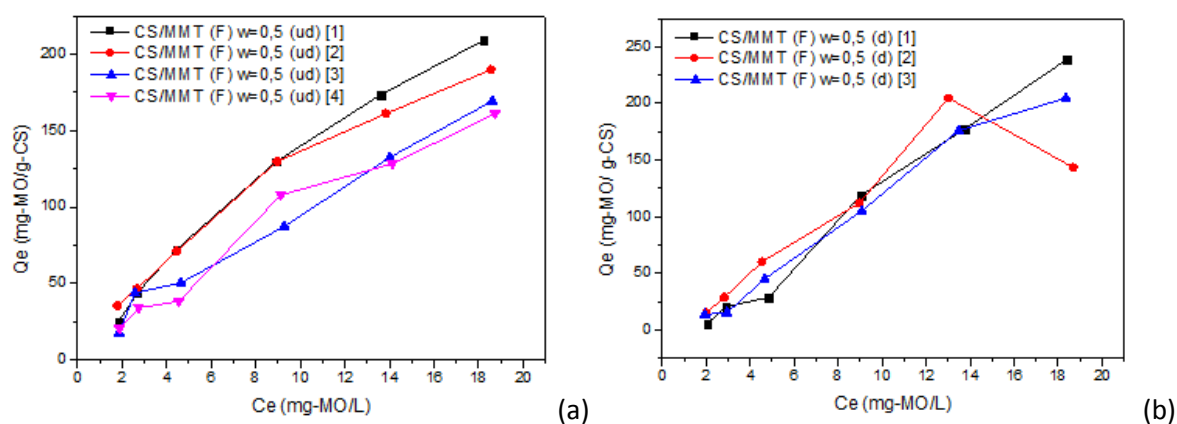


Figure 3-17. (a) isothermes de sorption du MO par 4 hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) (1 hybride = 1 isotherme), (b) isothermes de sorption du MO par l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) en trois bancs de jar-tests successifs (1 banc= 1 isotherme)

### Annexe 3-3. Etude de la stabilité des hybrides et de la reproductibilité des jar-tests dans le temps

La stabilité des hybrides et la reproductibilité des jar-tests au cours du temps ont été vérifiées avec l'hybride CS/MMT (S)  $w=0,5$  (ud) sur une période de 22 jours. Les isothermes de sorption en Figure 3-18.a et b donnent les résultats obtenus sur un ensemble de jar-test pour des solutions de MO en eau ultra-pure. Les essais ne montrent pas de variation significative de la réactivité de l'hybride au cours du temps. Par ailleurs, les diffractogrammes de la Figure 3-18.c sont identiques sur les quatre mesures effectuées au cours de la période observée, montrant que la structure n'a pas changé. De ce fait, l'hybride est donc stable sur une période de 22 jours.

Les diffractogrammes en Figure 3-18.d permettent d'observer un vieillissement des hybrides non séchés et séchés sur une période de 10 mois au niveau structural. Pour cela, un nouveau dépôt sur lame a été effectué à partir des suspensions d'hybrides conservées à température ambiante dans des flacons hermétiques. Pour les deux hybrides, séché et non séché, les variations des distances basales sont relativement faibles (0-1,50 Å pour les pics à  $2\theta=3,5^\circ$  et 0,09-0,18 Å pour les pics à  $2\theta=7,2^\circ$ ). Il n'y a donc pas de changement de structure observée et les hybrides sont stables sur une période de 10 mois. Ces hybrides ayant été préparés pour une étude en eau naturelle, leur réactivité vis-à-vis du méthyl orange n'a pas été mesurée au moment de leur préparation ( $T=0$ ) pour pouvoir faire une évaluation de leur réactivité après vieillissement.

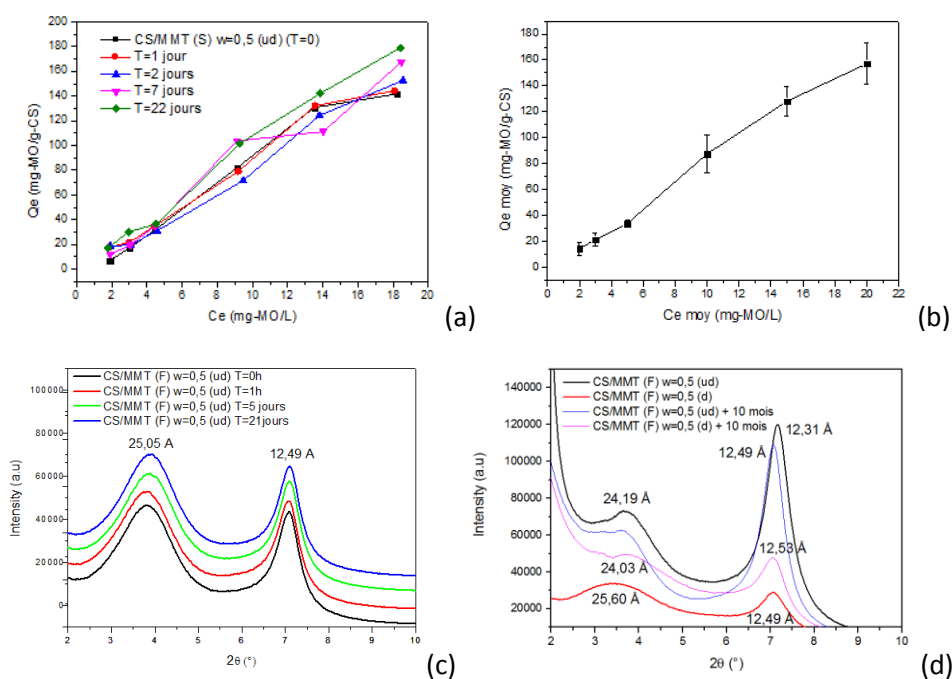


Figure 3-18. (a) isothermes de sorption de MO de l'hybride CS/MMT (S)  $w=0,5$  (ud) au cours du temps (de  $T=0$  à  $T=22$  jours), (b) isotherme de sorption moyenne au cours du temps (écart-type matérialisé par des barres), (c) diffractogrammes de CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) au cours du temps, (d) diffractogrammes des hybrides CS/MMT (F)  $w=0,5$  (ud) et CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) lors de leur préparation et après 10 mois de vieillissement.



### Annexe 3-4. Etude du protocole de séchage des hybrides

Lors de l'étude, deux types de support de séchage ont été envisagés : des creusets en porcelaine et des creusets en Téflon (Figure 3-19.a et b). Les creusets en Téflon sont largement utilisés dans le domaine des argiles pour leur haute résistance à la chaleur (250°C), leur propriété à être chimiquement inerte, limitant les risques de contamination, et leurs surfaces hydrophobes facilitant la récupération des matériaux argileux en poudre tandis que la porcelaine, plus poreuse, nécessite plus d'effort dans la récupération du produit. Cependant, la surface très hydrophobe des creusets en Téflon a engendré un séchage hétérogène avec une forte concentration des floccs d'hybrides au centre du support et la formation d'un film de polymère vers les extérieurs (Figure 3-19.a). Par ailleurs, l'impossibilité de broyer le produit et de le disperser de façon homogène dans un volume d'eau ultra-pure ont écarté ce type de support au profit des creusets en porcelaine (Figure 3-19.b).

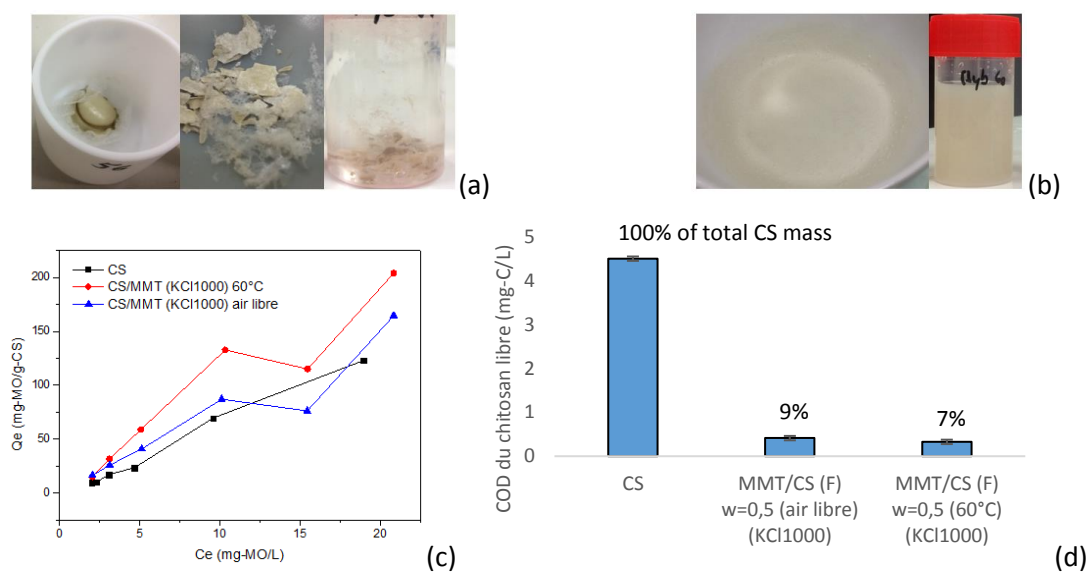


Figure 3-19. Séchage (60°C ou air libre), puis remise en suspension dans l'eau ultra-pure de l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (KCl1000) avec pour support : (a) un creuset en Téflon, (b) un creuset en porcelaine ; (c) isothermes de sorption de MO et (d) concentrations en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) du chitosan CS et de l'hybride MMT/CS (F) w=0,5 (KCl1000) séché à l'air libre ou séché à l'étuve (60°C, 24h)

Deux méthodes de séchage ont également été étudiées : un séchage à l'étuve ventilée pendant 24h à 60°C et un séchage à l'air libre de 72h. Les isothermes de sorption en figure 3-19.c montrent que la réactivité des hybrides est analogue entre les deux méthodes de séchage. De même, la quantité de chitosan libre est similaire entre les deux hybrides pour une même dose de 10 mg-CS/L en eau ultra-pure (Figure 3-19.d). Le séchage à une température de 60°C pendant 24h n'a pas d'effet significatif sur les propriétés du chitosan et n'engendre pas, a priori, de réarrangement de chaînes, de perte de solubilité ou de dégradation du réactif, ces phénomènes étant observés pour des températures supérieures à 120-200°C en fonction du chitosan utilisé (Corazzari *et al*, 2015 ; Zawadzki *et al*, 2010 ; Lim *et al*, 1997). Ainsi, pour un séchage entre 25°C et 60°C, seule une déshydratation du chitosan a lieu ; la diminution du taux d'humidité étant plus poussée et rapide à 60°C qu'à température ambiante (Viljoen *et al*, 2014). Ainsi, pour des raisons de temps de préparation, le choix s'est porté sur un séchage de 24h à 60°C dans des creusets en porcelaine.

### **Annexe 3-5. Étude de la réactivité de la combinaison chitosan+montmorillonite et de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 sous formes sèches ou avec remise en suspension en eau ultra-pure**

Puisque le procédé de séchage s'est avéré être une étape majeure de la préparation des hybrides, plusieurs essais comparatifs ont été réalisés pour déterminer si le chitosan sous forme solide est le paramètre-clé de la performance de ces réactifs ou si la préparation de matériaux organo-argileux est une étape nécessaire pour une bonne élimination du colorant, tout comme l'étape de remise en suspension dans l'eau ultra-pure des hybrides séchés, avant leur utilisation en jar-tests. Après séchage à l'étuve ventilée (60°C, 24h), l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 est broyé finement puis remis en suspension dans de l'eau ultra-pure en conservant le même ratio solide/liquide que celui appliqué lors de sa préparation Partie 2.1. L'agitation est faite manuellement pendant 1-2 minutes et le mélange est laissé au repos minima 24h avant utilisation pour assurer un bon gonflement des argiles et éviter des effets de cinétique. Cet hybride a pour nomenclature CS/MMT (F) w=0,5 (d).

Dans un premier temps, les performances de l'hybride CS/MMT (F) w=0,5 (d) sont comparées avec celles du même hybride utilisé directement sous forme de poudre à l'issue de l'étape de séchage. Cette comparaison permet de mettre en évidence l'influence de l'étape de remise en suspension de l'hybride séché avant utilisation. D'après les isothermes de sorption en Figure 3-20.a, il est observé que lorsque l'hybride séché est directement utilisé sous forme de poudre dans les jar-tests (courbe bleue), et donc sans remise en solution préalable, sa réactivité est en moyenne deux fois moins importante. En effet, la réhydratation de l'hybride séché favorise le gonflement des particules argileuses (Ferrage *et al.*, 2005). Ainsi, l'augmentation de l'espace interfoliaire des feuillettes de MMT permettrait une meilleure accessibilité aux fonctions amines du polymère pour les molécules de colorant.

De plus, sous forme solide, les macromolécules de CS forment un réseau compact qui rend difficile l'accès aux fonctions  $\text{NH}_3^+$ . Szygula *et al.* (2008) et Guibal *et al.* (2006) avaient déjà observé la baisse de la réactivité du chitosan lorsque celui-ci est utilisé sous sa forme solide plutôt que sous forme aqueuse pour la sorption de colorants azoïques. Ceci justifie que le mélange de CS et MMT par un effort mécanique (broyage), puis son ajout direct sous forme solide (CS+ MMT poudre) ou avec une brève mise en solution préalable (agitation manuelle, mise en équilibre 1h pour CS+MMT solution) engendre des isothermes de sorption avec de faibles quantités de MO éliminées (Figure 3-20.a). La remise en suspension dans l'eau ultra-pure est donc une étape essentielle dans la préparation des matériaux organo-argileux pour leur garantir une bonne réactivité. En revanche, lorsqu'on s'intéresse à la réactivité du couple CS+MMT sans qu'un hybride n'ait été formé par leur mise en contact préalable, les performances obtenues avec les matériaux utilisés sous forme de poudre sont supérieures à celles du chitosan mis en solution aqueuse en présence de suspension de MMT (CS+MMT solution). Cette observation est *a priori* en contradiction avec celles de Guibal *et al.* (2006), dont il faut toutefois préciser qu'elles ont été obtenues uniquement pour du CS seul, c'est-à-dire en absence de MMT. Ce phénomène pourrait alors s'expliquer par une plus forte affinité du CS partiellement solubilisé pour la MMT, entraînant préférentiellement la fixation des sites réactifs accessibles du CS sur l'argile plutôt que sur le colorant, d'où des performances moindres. Par ailleurs, les concentrations très basses ( $\text{COD} \approx 0,2 \text{ mg-C/L}$ ) en CS résiduel pour les différents essais confirment que le CS est peu solubilisé en eau ultra-pure à  $\text{pH}=5,5$  lorsqu'ajouté directement sous forme solide (seul ou associé à la MMT) dans le jar-test, en comparaison du CS en solution ( $\text{COD}=4,5 \text{ mg-C/L}$ ) ou même de l'hybride séché remis en suspension (Figure 3-20.b). Ainsi, la remise en suspension avant utilisation, malgré son effet très positif

sur la réactivité de l'hybride, provoque un léger relargage de CS résiduel. Ceci est le signe que la structure, bien que renforcée par le séchage, n'est pas définitivement stabilisée.

Dans un second temps, des essais ont été réalisés en comparant les performances de l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) non remis en suspension, c'est-à-dire sous forme de poudre, avec celles obtenues par l'ajout de quantités identiques de CS et MMT directement introduites sous forme de poudres (noté CS+MMT poudre) dans le jar-test, sans que les deux composés aient été mis en contact au préalable. Dans la même logique, une seconde comparaison peut être réalisée entre l'hybride remis en suspension et l'ajout de CS en solution aqueuse couplé à la suspension de MMT (noté CS+MMT solution), toujours dans les mêmes quantités. Ces expériences permettent d'identifier l'impact d'une mise en contact préalable du CS et de la MMT pour former l'hybride, avant son utilisation lors du traitement. Ainsi, dans les deux cas, les résultats de la Figure 3-20.a confirment que les réactifs sans mélange intime préalable du CS et de la MMT ont des performances nettement inférieures aux matériaux hybrides. Ces performances restent inférieures ou sensiblement du même ordre de grandeur que celles du CS seul, indiquant que le couplage avec la MMT ne présente pas d'intérêt dans ce cas, voire qu'il peut se révéler défavorable. En effet, la MMT pourrait entrer en compétition avec le polluant pour l'accès aux fonctions amines réactives du CS, diminuant ainsi ses performances.

En conclusion, les bons résultats de l'hybride séché CS/MMT (F)  $w=0,5$  (d) sont issus à la fois de la préparation du matériau organo-argileux, plus réactif que CS et MMT combinés, et du gonflement du composite par sa remise en suspension en eau ultra-pure. Il existe ainsi un effet de synergie entre CS et MMT par leur mélange préalable, qui est amplifié par une remise en suspension préalable du matériau séché.

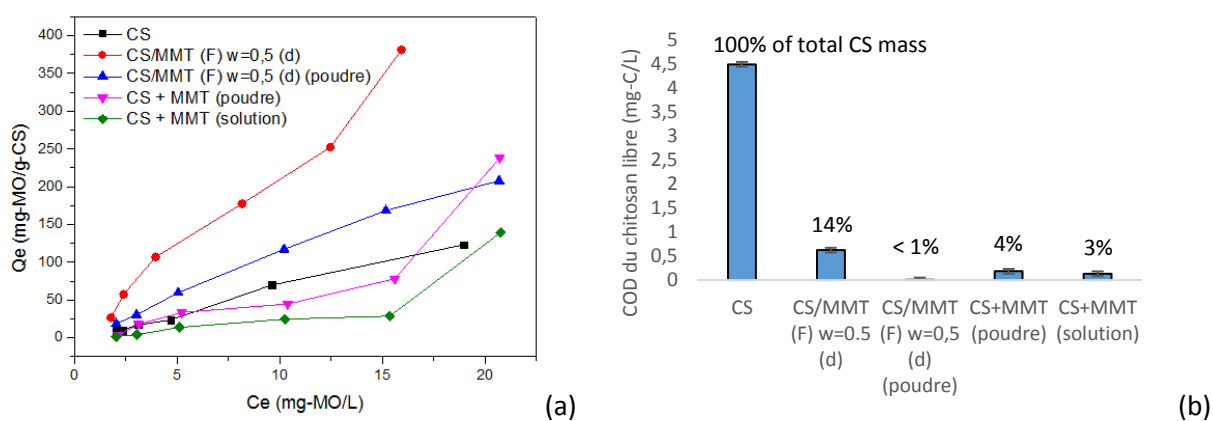


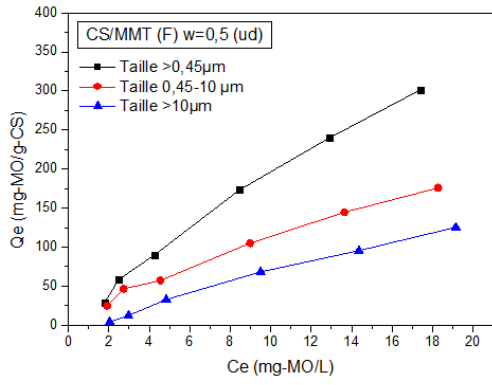
Figure 3-20. (a) Isothermes de sorption de MO et (b) concentration en COD du chitosan libre en eau ultra-pure (dose : 10 mg-CS/L) pour le chitosan (CS), l'hybride CS/MMT (F)  $w=0,5$  sous forme solide (poudre) ou après remise en suspension dans l'eau (CS/MMT(F)  $w=0,5$  (d)) et le mélange mécanique CS+MMT utilisé sous forme solide (poudre) ou après mise en solution en eau ultra-pure

### **Annexe 3-6. Etude de la taille des floccs formés par coagulation-floculation**

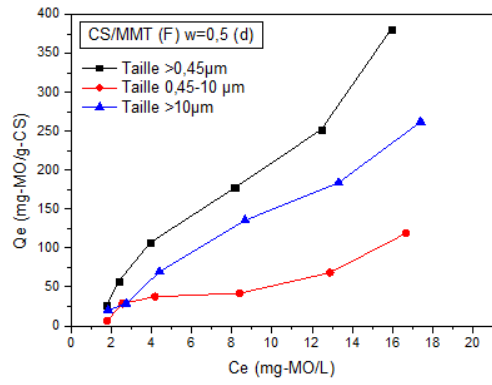
Les résultats des analyses effectuées sur les eaux synthétiques traitées après coagulation-floculation-décantation, puis centrifugation ou filtration membranaire, permettent d'établir des tendances sur la taille des floccs formés lors de la sorption de MO sur les composites chitosan-montmorillonite en fonction de divers paramètres. Pour les résultats présentés en Figure 3-21, trois paramètres physico-chimiques de préparation des hybrides ont été étudiés : l'ordre d'ajout des composés, la nature du cation interfoliaire de MMT et la mise en place d'un procédé de séchage. La colonne de gauche regroupe tous les hybrides non séchés (Figures 3-21. a, c, e et g) et celle de droite, les hybrides ayant été séchés (60°C, 24h) puis remis en suspension en eau ultra-pure selon le ratio solide/liquide initial (Figure 3-21. b, d, f et h).

Il apparaît clairement que les hybrides non séchés favorisent la formation de floccs de petites tailles (0,45-10  $\mu\text{m}$ ), la quantité de MO éliminée par ceux-ci représentant entre 65 % et 80% du  $Q_e$  total. A l'inverse, la quantité de MO éliminée par cette fraction de floccs ne constitue qu'entre 15% et 35 % du  $Q_e$  total pour les hybrides séchés, la majeure partie des molécules de colorant étant éliminées dans des floccs de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ . Du fait d'une densité trop faible pour décanter et être éliminée à l'étape de centrifugation, la fraction de floccs comprise entre 0,45 et 10  $\mu\text{m}$  est la principale responsable du chitosan résiduel subsistant dans les eaux traitées (Figure 3-21.i). En effet, sans étape de séchage, le CS résiduel (comprenant le CS libre et le CS sorbé sur de très petits floccs), contribue à une concentration en COD d'environ 2,5 mg-C/L lorsque la fraction des micro-floccs 0,45  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$  n'est pas éliminée. Le COD du CS résiduel est inférieur ou égal à 0,5 mg-C/L dès lors que cette fraction de taille 0,45-10  $\mu\text{m}$  est retenue par la membrane PVDF. Ceci est également observable avec le faible écart des concentrations en COD du CS résiduel entre les analyses après centrifugation et après filtration membranaire pour les hybrides séchés puisque ceux-ci sont à l'origine de la formation d'une majorité de floccs de grande taille (>10  $\mu\text{m}$ ).

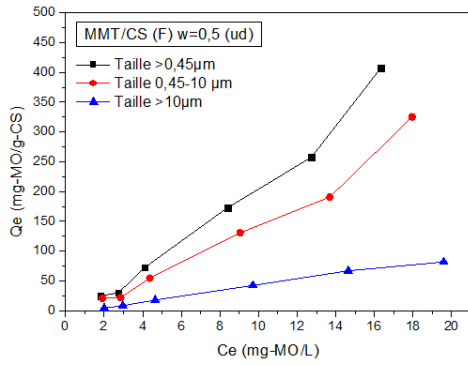
La comparaison des graphiques (a) et (c), ainsi que (e) et (g), met en avant que les hybrides non séchés issu d'un ordre d'ajout MMT/CS sont plus favorables à la formation de floccs compris entre 0,45-10  $\mu\text{m}$  de diamètre ( $Q_{e \text{ max}}= 325 \text{ mg-MO/L}$  en (c) et  $Q_{e \text{ max}}= 358 \text{ mg-MO/L}$  en (g)) que ceux d'un ordre d'ajout CS/MMT ( $Q_{e \text{ max}}=175 \text{ mg-MO/L}$  en (a) et  $Q_{e \text{ max}}=219 \text{ mg-MO/L}$  en (e)) (Figure 3-21). En revanche, il n'y a pas de tendance distincte liée à l'ordre d'ajout des composés lorsque les composés sont séchés, la proportion de floccs entre 0,45-10  $\mu\text{m}$  oscillant autour de 20-35% en fonction des concentrations en MO des jar-tests (Figures 3-21. b et d, puis f et h). L'influence de l'ordre d'ajout des composés sur les proportions de fraction de taille est cependant moins prononcée que pour le procédé de séchage (I.3). Enfin, la nature du cation interfoliaire (sodium pour a, b, c et d ; potassium pour e, f, g et h) n'a pas d'impact significatif sur la distribution de taille des floccs et leur proportion. Ces observations rejoignent donc les conclusions déjà obtenues en I.2 sur l'ordre d'influence de ces paramètres dans la relation structure-réactivité des hybrides.



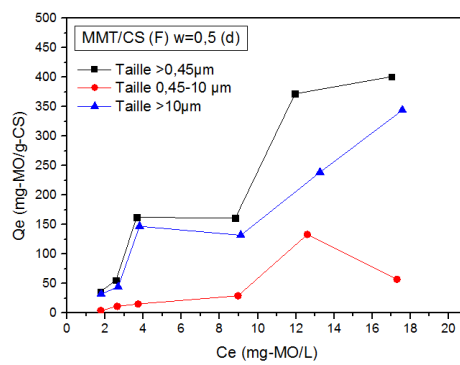
(a)



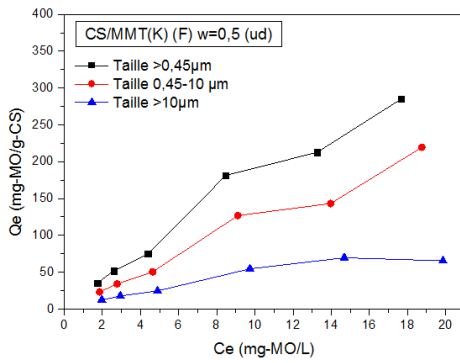
(b)



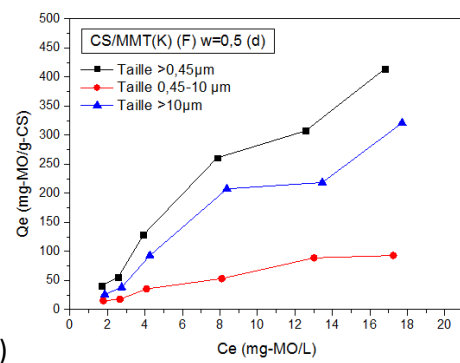
(c)



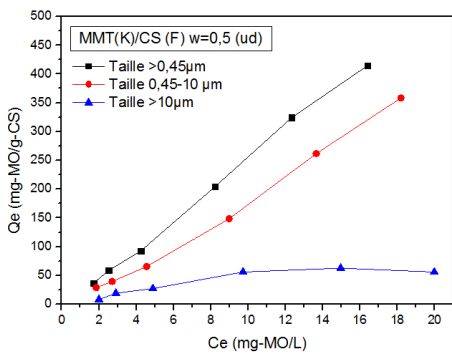
(d)



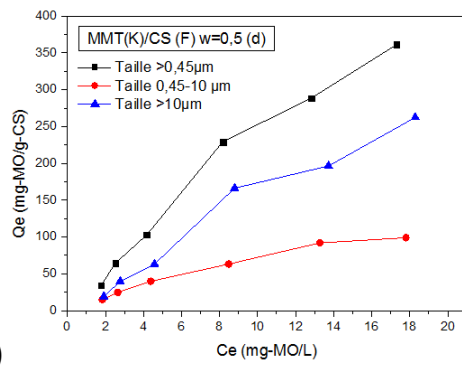
(e)



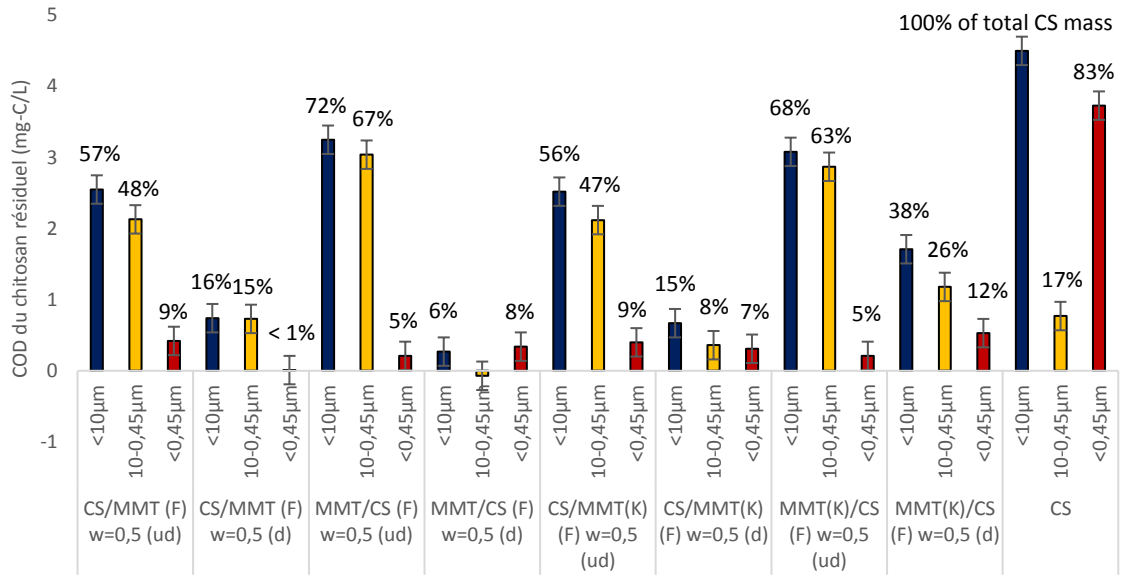
(f)



(g)



(h)



(i)

Figure 3-21. (a) à (h) isothermes de sorption de MO par de taille de floccs éliminés pour des hybrides préparés selon divers protocoles ((paramètres : ordre d'ajout des composés, nature du cation interfoliaire de MMT et procédé de séchage), (i) Concentrations en COD du chitosan résiduel après jar-test à 10 mg-MO/L (dose de traitement : 10 mg-CS/L) pour l'ensemble des hybrides considérés

### Annexe 4-1. Mesures du Carbone Organique après des essais en jar-test pour les campagnes de la Vienne en Octobre 2018 et Mai 2020 pour un comparatif après décantation/après filtration

La Figure 4-30. met en vis-à-vis les concentrations en carbone organique (CO) des eaux de la Vienne (campagnes de 2018 et 2020) traitées par les différents réactifs pour deux doses de traitement (5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L). Les échantillons ont été prélevés après coagulation-floculation-décantation puis analysés directement au COT-mètre (Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>, nomenclature « ap décantation ») ou préalablement filtrés sur membrane à seuil de coupure 0,45 µm avant d'être analysés au COT-mètre (nomenclature « ap filtration »).

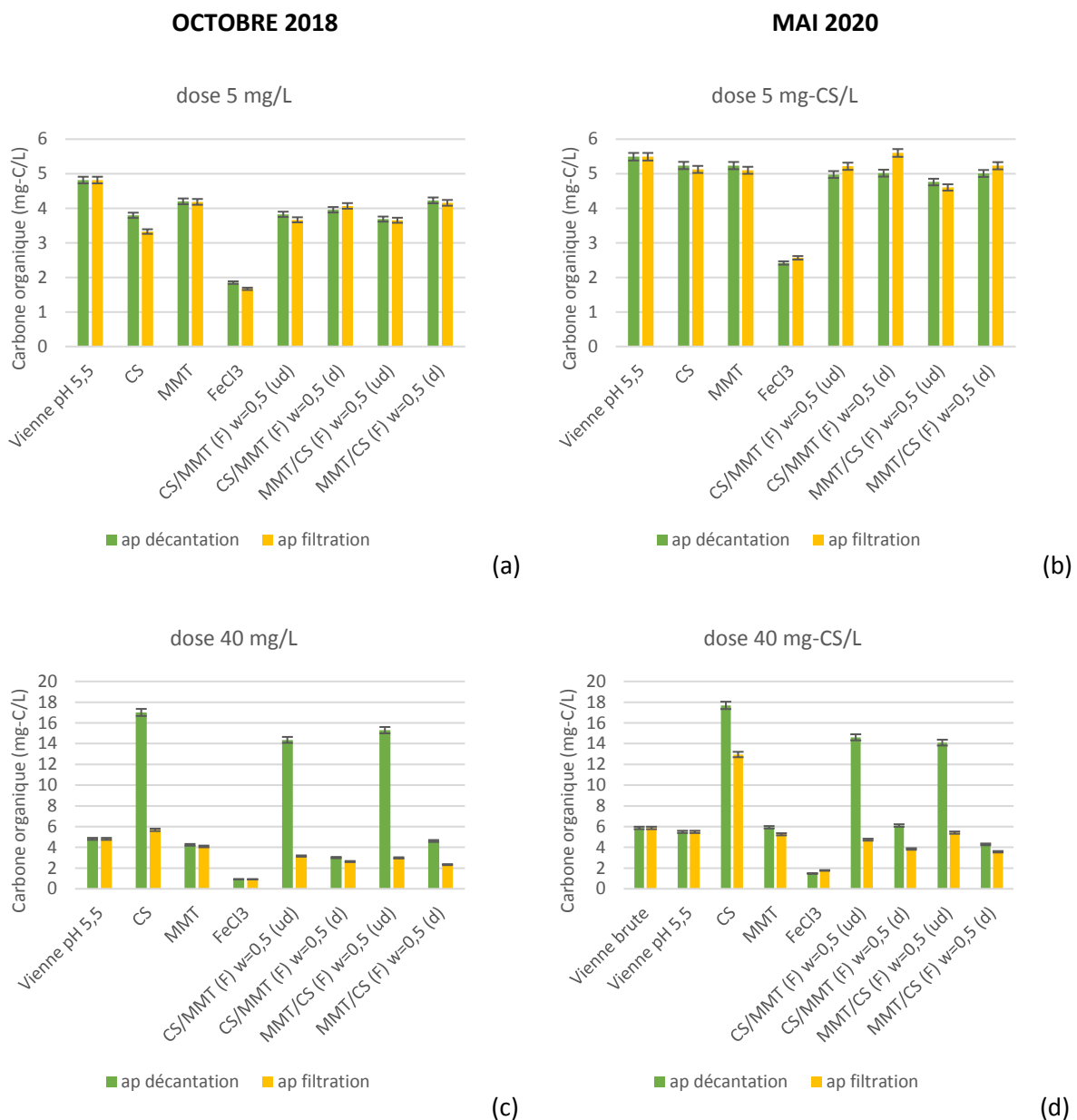


Figure 4-30. Concentrations en carbone organique après décantation ou filtration de l'eau de la Vienne et des eaux traitées (doses de traitement : 5 et 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) pour les campagnes (a) et (c) d'Octobre 2018 et (b) et (d) de Mai 2020

Les Figures 4-30.a et b montrent que pour une faible dose de traitement (5 mg-CS ou Fe ou MMT/L), les résultats sont similaires entre les deux méthodes de préparation des échantillons. Pour cette dose de traitement, l'étape de filtration n'est donc pas nécessaire.

En revanche, l'écart de concentration en carbone organique est très prononcé entre un échantillon non filtré et un échantillon filtré lorsque la dose de réactif est importante (40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) (Figures 4-30.c et d). Ainsi, après filtration, la teneur en carbone organique diminue d'environ 10 mg-C/L pour les hybrides non séchés pour les deux campagnes de la Vienne. Dans le cas du chitosan, après filtration, la baisse de concentration en carbone organique est de 11 mg-C/L en 2018 et 5 mg-C/L en 2020. Lors des essais, il a été observé un phénomène de colmatage des membranes lié à la présence de chitosan résiduel dans les eaux traitées avec de fortes doses de réactifs à base de chitosan. Les diminutions des teneurs en CO dans les échantillons après filtration sont donc dues à une rétention du polymère résiduel, ainsi que potentiellement d'une partie de la MON résiduelle, par les membranes colmatées.

En conséquence, les résultats présentés dans la Partie 4.1.2.c sont issus des échantillons prélevés et analysés après décantation, afin de limiter les pertes de CO liées au phénomène de colmatage des membranes lors d'une filtration.



**Annexe 4-2 Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne en Avril 2019 après traitement par les divers réactifs**

Doses (mg-CS  
ou Fe ou  
MMT/L)

0,5

1

5

10

20

40

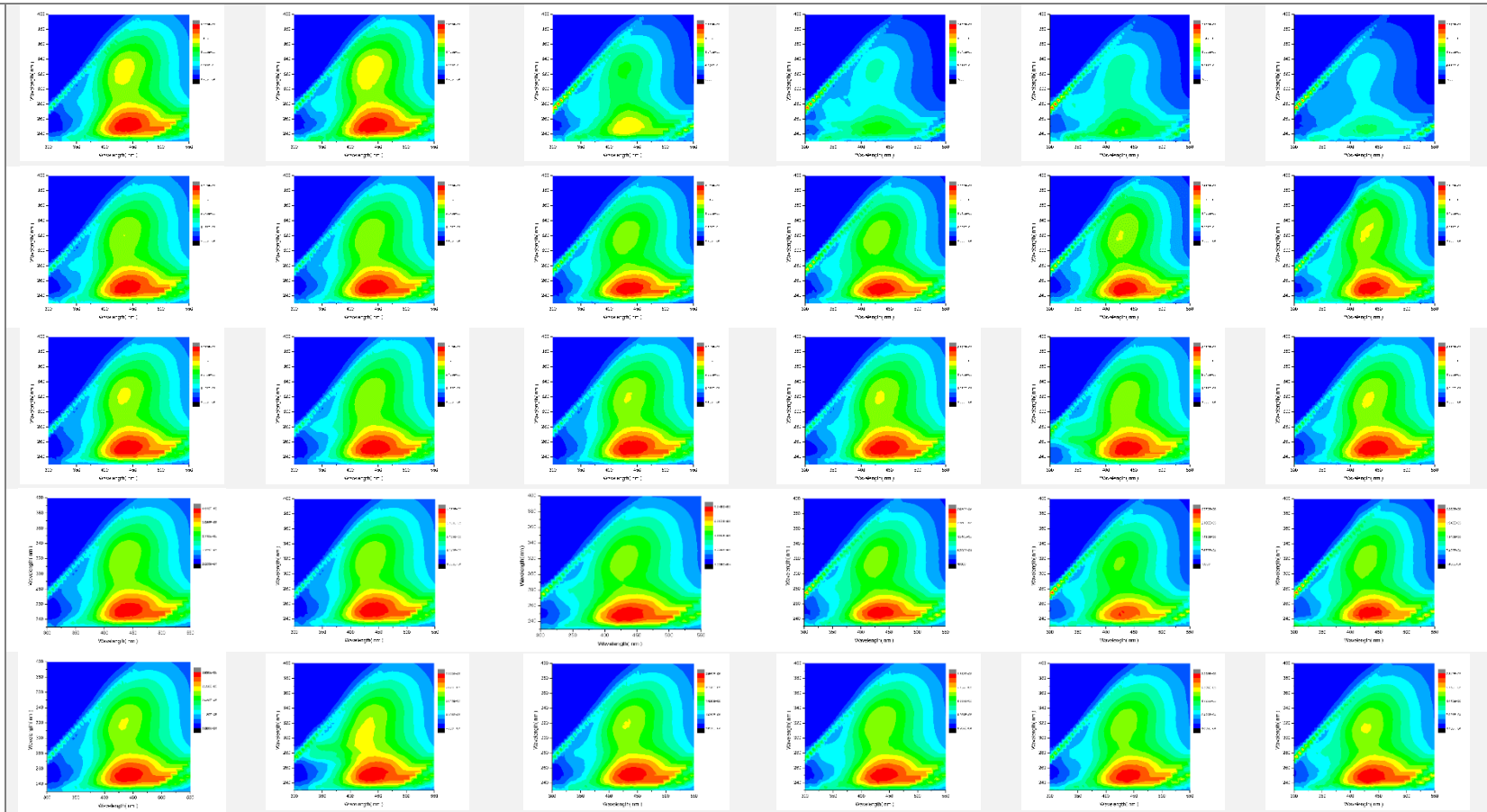
*FeCl<sub>3</sub>*

*CS*

*MMT*

*CS/MMT (F)*  
*w=0,5 (ud)*

*CS/MMT (F)*  
*w=0,5 (d)*



## Partie 4. Etude des eaux naturelles

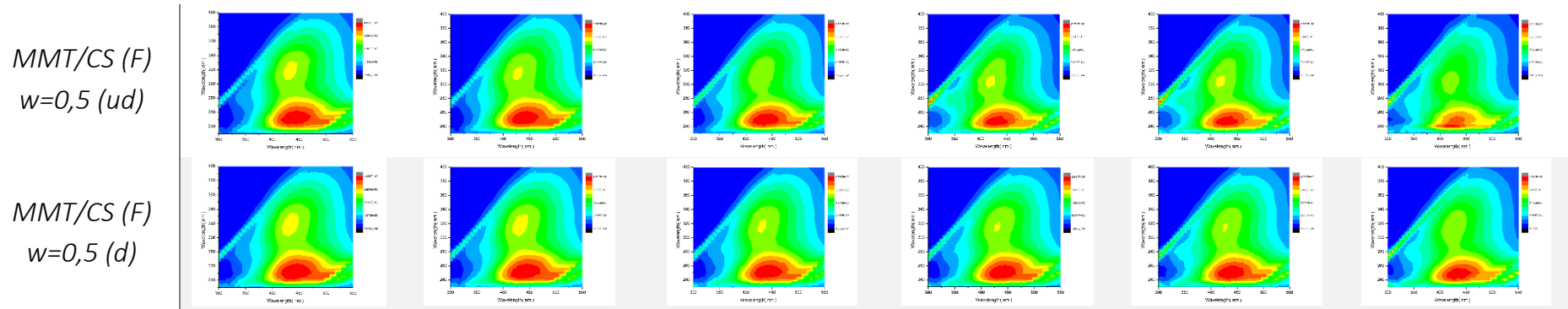


Figure 4-31. Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne 2019 après traitement par les divers réactifs

**AVRIL 2019**

$$\text{Acides humiques (AH)} = \int_{390nm}^{500nm} I_{\lambda Ex=320nm} d\lambda Em$$

$$\text{Acides fulviques (AF)} = \int_{380nm}^{485nm} I_{\lambda Ex=250nm} d\lambda Em$$

**MAI 2020**

$$\text{Acides humiques (AH)} = \int_{380nm}^{500nm} I_{\lambda Ex=325nm} d\lambda Em$$

$$\text{Acides fulviques (AF)} = \int_{380nm}^{475nm} I_{\lambda Ex=250nm} d\lambda Em$$

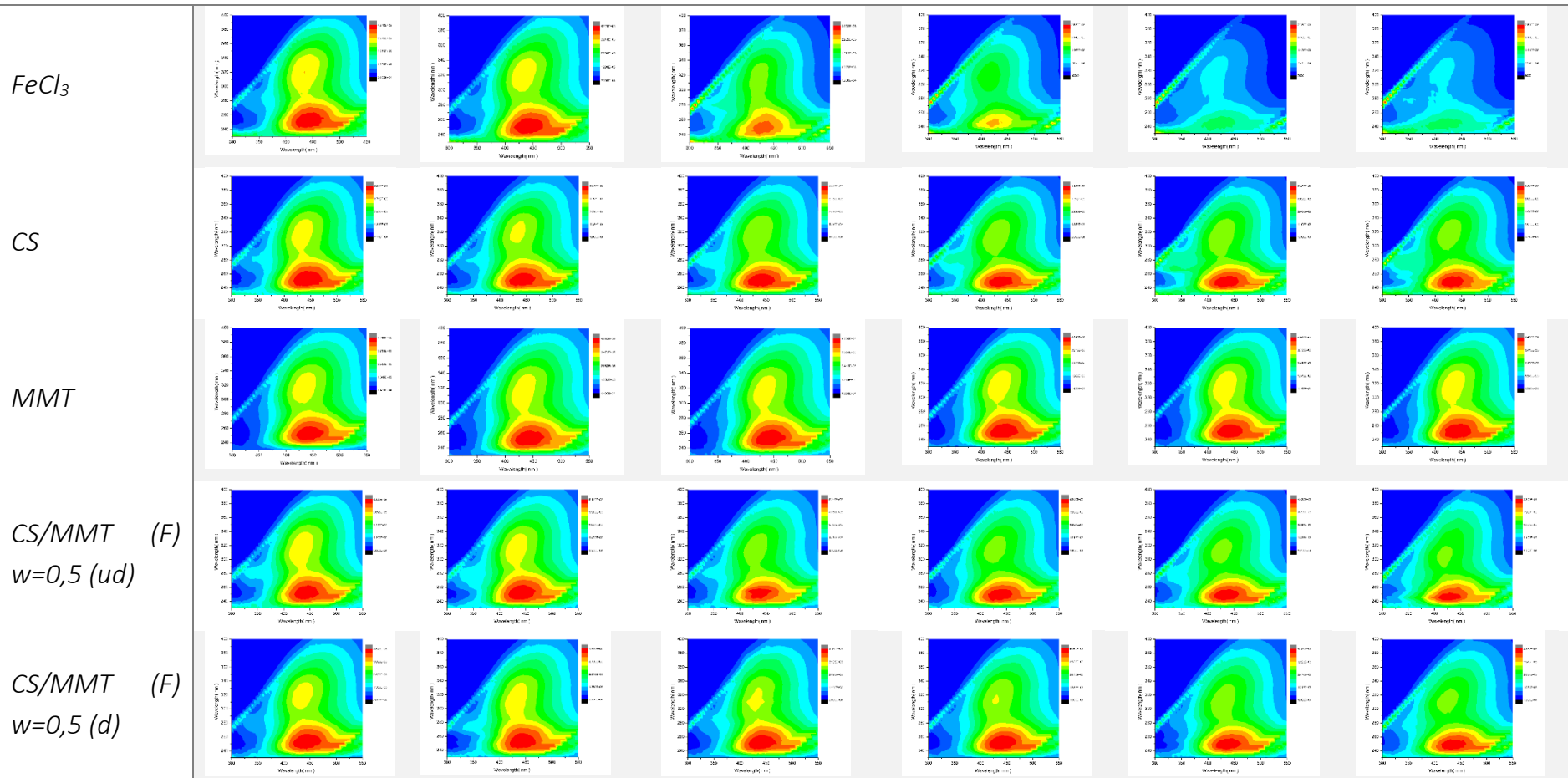
$$\text{Sous-produits microbiens (SPM)} = \int_{360nm}^{420nm} I_{\lambda Ex=325nm} d\lambda Em$$

$I_{\lambda Ex}$  : Intensité de fluorescence mesurée à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda Ex$  pour une longueur d'onde d'émission  $\lambda Em$  donnée (u.a)

Equation 4-1. Calcul des indices de fluorescence des différents marqueurs

**Annexe 4-3 Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne en Mai 2020 après traitement par les divers réactifs**

Doses (mg-CS 0,5                      1                      5                      10                      20                      40  
 ou Fe                      ou  
 MMT/L)



## Partie 4. Etude des eaux naturelles

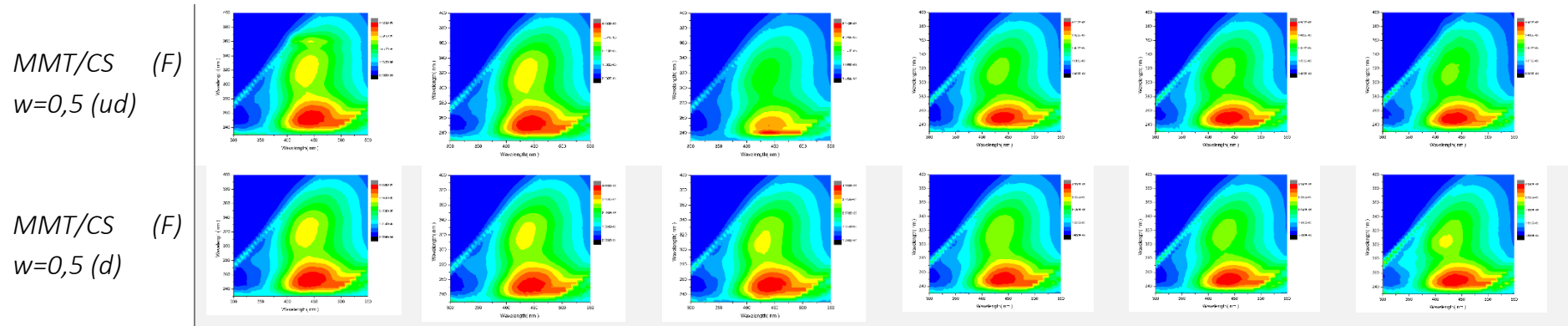


Figure 4-32. Matrices Excitation-Emission des eaux de la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs

**Annexe 4-4. Fractionnement sur résines et obtention des matrices MEE des fractions de la MOD pour l'eau de la Vienne en Mai 2020**

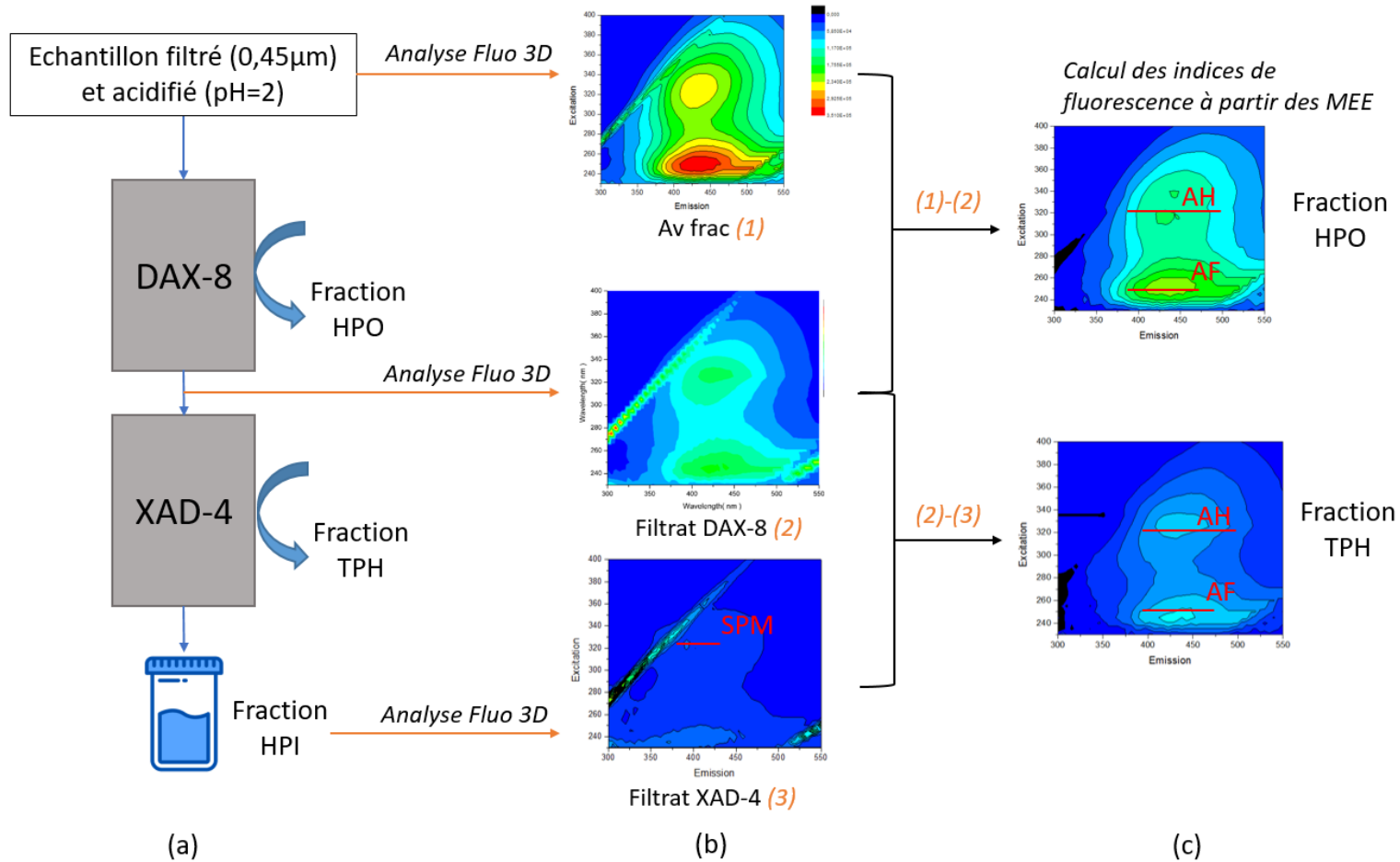
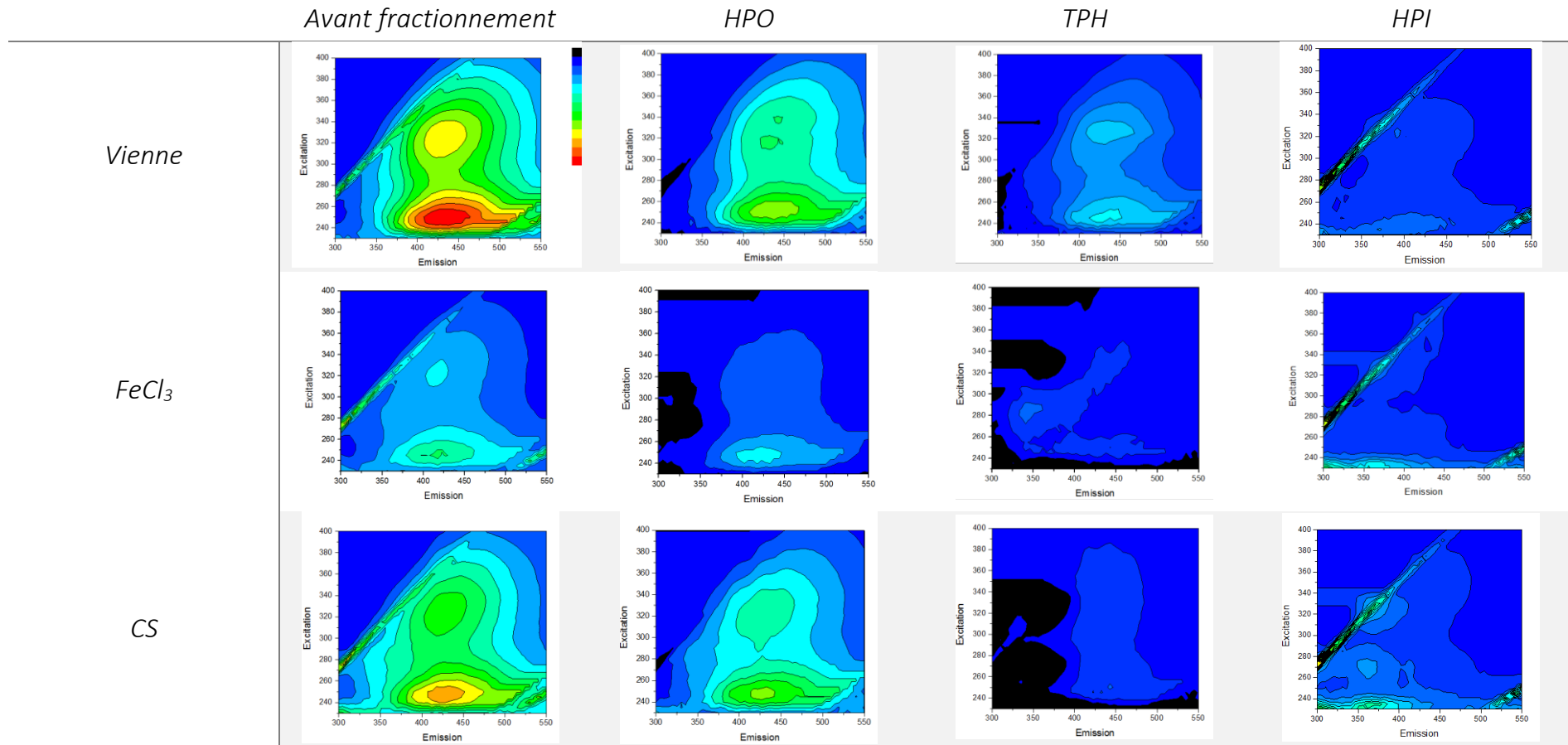


Figure 4-33. (a) Fractionnement sur résines de l'eau de la Vienne (campagne Mai 2020), (b) matrices MEE obtenues par l'analyse de l'échantillon initial et des filtrats au spectrofluorimètre 3D et (c) obtention des matrices MEE des fractions HPO et TPH de la MOD par soustraction des matrices obtenues en (b) et relevé des intensités de fluorescences des composés de types AH, AF et SPM

**Annexe 4-5 Matrices Excitation-Emission des fractions de la MOD de l'eau la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs et fractionnement sur résines**



Partie 4. Etude des eaux naturelles

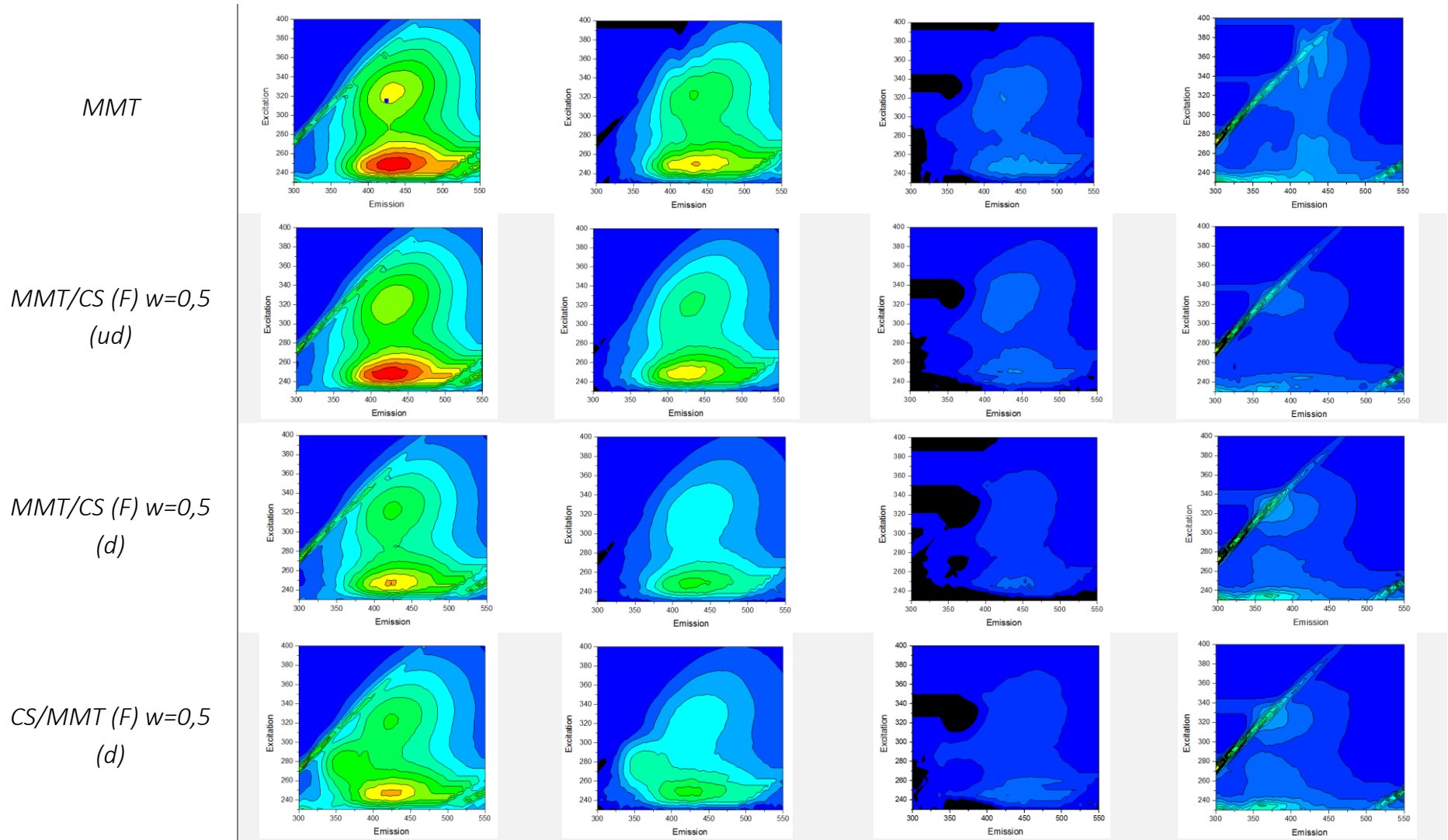


Figure 4-34. Matrices Excitation-Emission des fractions de la MOD de l'eau la Vienne 2020 après traitement par les divers réactifs et fractionnement sur résines

#### Partie 4. Etude des eaux naturelles

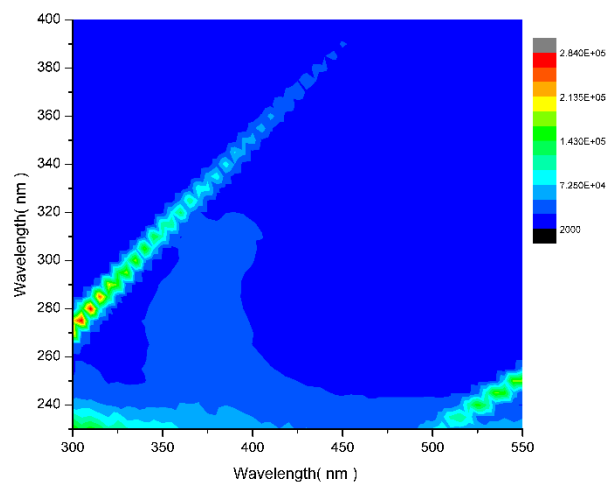


Figure 4-35. Matrice excitation-émission du chitosan dissous (dose : 50 mg-CS/L)

Tableau 4-24. Indices de fluorescence des marqueurs AF et SPM dans une solution de chitosan à 50 mg-CS/L

	<b>AF</b> <b>(Excitation : 250 nm</b> <b>Emission : 380-475 nm)</b>	<b>SPM</b> <b>(Excitation : 325 nm</b> <b>Emission : 360-420 nm)</b>
	Indice fluo ( $\times 10^6$ )	Indice fluo ( $\times 10^6$ )
<b>Chitosan (50 mg/L)</b>	0,53	0,46



### Annexe 4-6 Abattements des marqueurs de fluorescence dans les différentes fractions de la MOD pour divers réactifs (Vienne Mai 2020)

Tableau 4-25. Pour les différents réactifs, abattements des marqueurs de fluorescence pour les différentes fractions de MOD (dose de traitement : 40 mg-CS ou Fe ou MMT/L) (campagne de Mai 2020)

		Elimination des marqueurs (%)					
		AF		AH		SPM	
		Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )	Abattement	Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )	Abattement	Indice fluo (x10 <sup>6</sup> )	Abattement
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	MOD totale	2,29	<b>72%</b>	1,6	<b>77%</b>		
	Av frac	2,58	<b>59%</b>	1,79	<b>66%</b>		
	HPO	1,71	<b>58%</b>	1,05	<b>65%</b>		
	TPH	0,39	<b>75%</b>	0,34	<b>79%</b>		
	HPI	0,45	<b>29%</b>			0,56	<b>7%</b>
<b>CS</b>	MOD totale	6,58	<b>21%</b>	5,03	<b>29%</b>		
	Av frac	5,13	<b>19%</b>	3,96	<b>26%</b>		
	HPO	3,90	<b>5%</b>	2,85	<b>6%</b>		
	TPH	0,54	<b>66%</b>	0,44	<b>73%</b>		
	HPI	0,69	<b>-9%</b>			0,79	<b>-30%</b>
<b>MMT</b>	MOD totale	7,94	<b>4%</b>	6,75	<b>5%</b>		
	Av frac	7,02	<b>-11%</b>	5,75	<b>-7%</b>		
	HPO	4,87	<b>-19%</b>	3,78	<b>-25%</b>		
	TPH	1,10	<b>30%</b>	1,05	<b>37%</b>		
	HPI	1,05	<b>-65%</b>			0,76	<b>-26%</b>
<b>MMT/CS (F) w=0,5 (ud)</b>	MOD totale	7,79	<b>6%</b>	5,62	<b>21%</b>		
	Av frac	6,22	<b>2%</b>	4,73	<b>12%</b>		
	HPO	4,65	<b>-13%</b>	3,16	<b>-4%</b>		
	TPH	0,94	<b>40%</b>	0,87	<b>47%</b>		
	HPI	0,62	<b>2%</b>			0,7	<b>-15%</b>

Partie 4. Etude des eaux naturelles

<b>MMT/CS (F) w=0,5 (d)</b>	MOD totale	6,77	<b>18%</b>	5,04	<b>29%</b>		
	Av frac	4,76	<b>25%</b>	3,71	<b>31%</b>		
	HPO	3,38	<b>18%</b>	2,35	<b>23%</b>		
	TPH	0,64	<b>59%</b>	0,49	<b>70%</b>		
	HPI	0,73	<b>-15%</b>			0,92	<b>-51%</b>
<b>CS/MMT (F) w=0,5 (d)</b>	MOD totale	6,78	<b>18%</b>	4,89	<b>31%</b>		
	Av frac	4,83	<b>23%</b>	3,67	<b>31%</b>		
	HPO	3,36	<b>18%</b>	2,26	<b>26%</b>		
	TPH	0,76	<b>52%</b>	0,61	<b>63%</b>		
	HPI	0,70	<b>-12%</b>			0,87	<b>-43%</b>

La MOD totale correspond à la MOD après clarification en jar-test (pH=5,5) et est également présentée en Figure 4-6.

La fraction « av frac » correspond aux acides humiques précipités lors de la diminution de pH de 5,5 à 2,0 et éliminés par filtration avant fractionnement sur résine.

### Annexe 4-7. Chromatogrammes obtenus par SEC-UV-Fluo-COD pour les eaux traitées par les divers réactifs à 5 et 40 mg-CS ou Fe/L (Vienne 2019 et 2020)

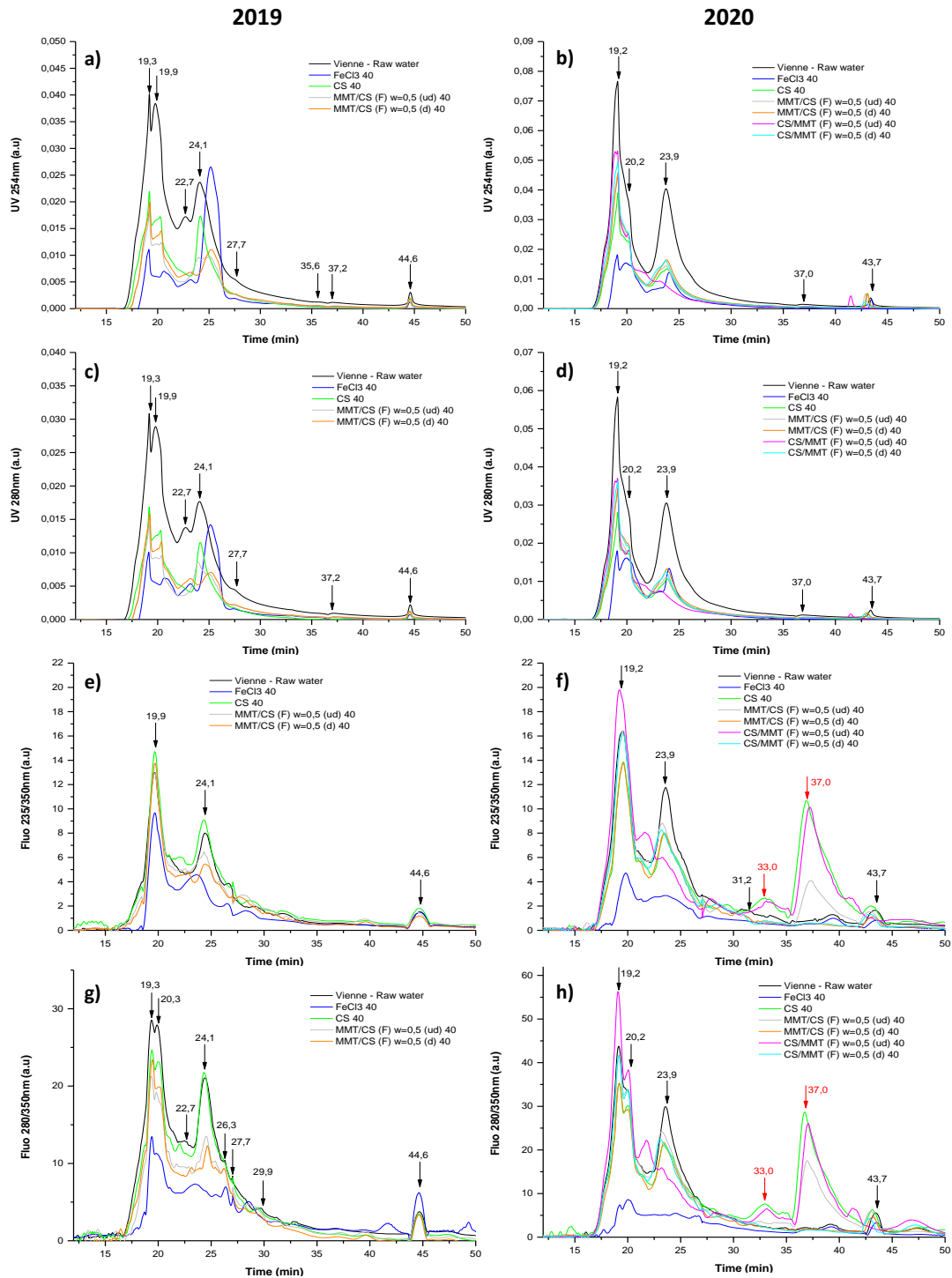


Figure 4-36. Chromatogrammes obtenus lors des campagnes 2019 (gauche) et 2020 (droite) sur les eaux brutes de la Vienne et traitées par différents réactifs à la dose de 40 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde 254 nm (a et b) et 280 nm (c et d) pour l'UV et aux longueurs d'onde d'excitation/émission 235/350 nm (e et f) et 280/350 nm (g et h) pour la fluorescence. Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.

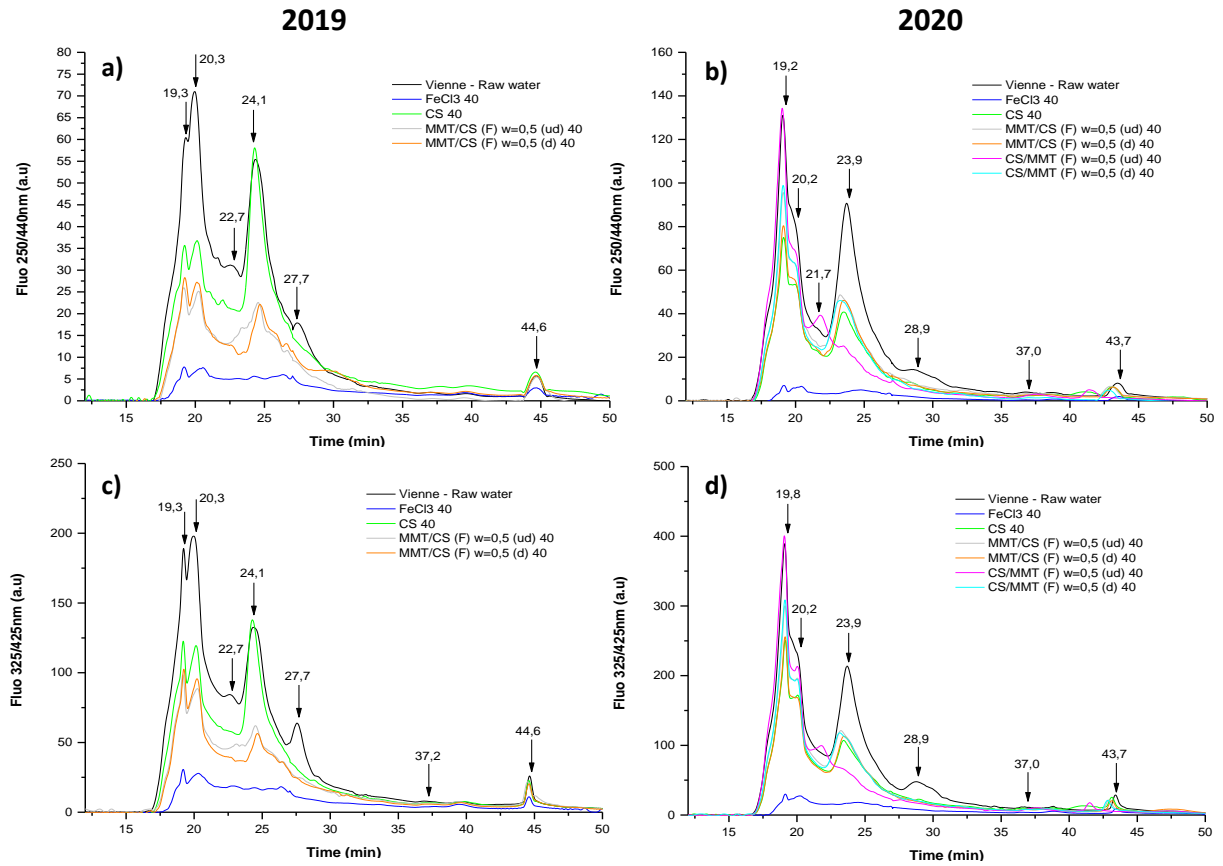


Figure 4-37. Chromatogrammes de fluorescence obtenus lors des campagnes 2019 (gauche) et 2020 (droite) sur les eaux brutes de la Vienne et traitées par différents réactifs à la dose de 40 mg-Fe ou CS/L, aux longueurs d'onde d'excitation/émission 250/440 nm (a et b) et 325/425 nm (c et d). Les positions des principaux pics identifiés par l'algorithme de déconvolution et dont les aires sont spécifiquement étudiées sont matérialisées par une flèche noire.

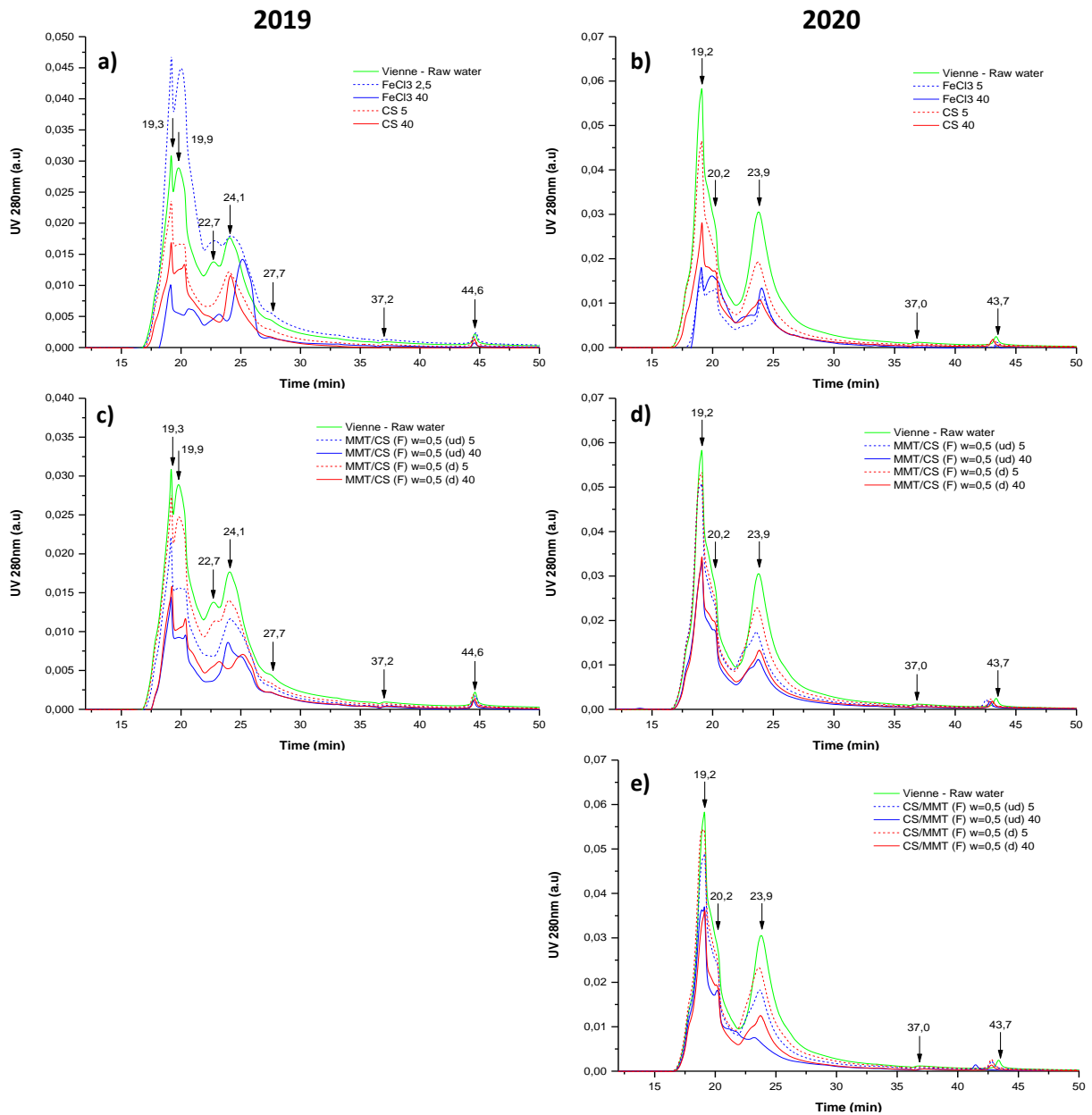


Figure 4-38. Chromatogrammes obtenus dans l'UV à 280nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose de 5 mg-Fe ou CS/L en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : (a et b)  $\text{FeCl}_3$  et CS, (c et d) hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) et (e) hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud).

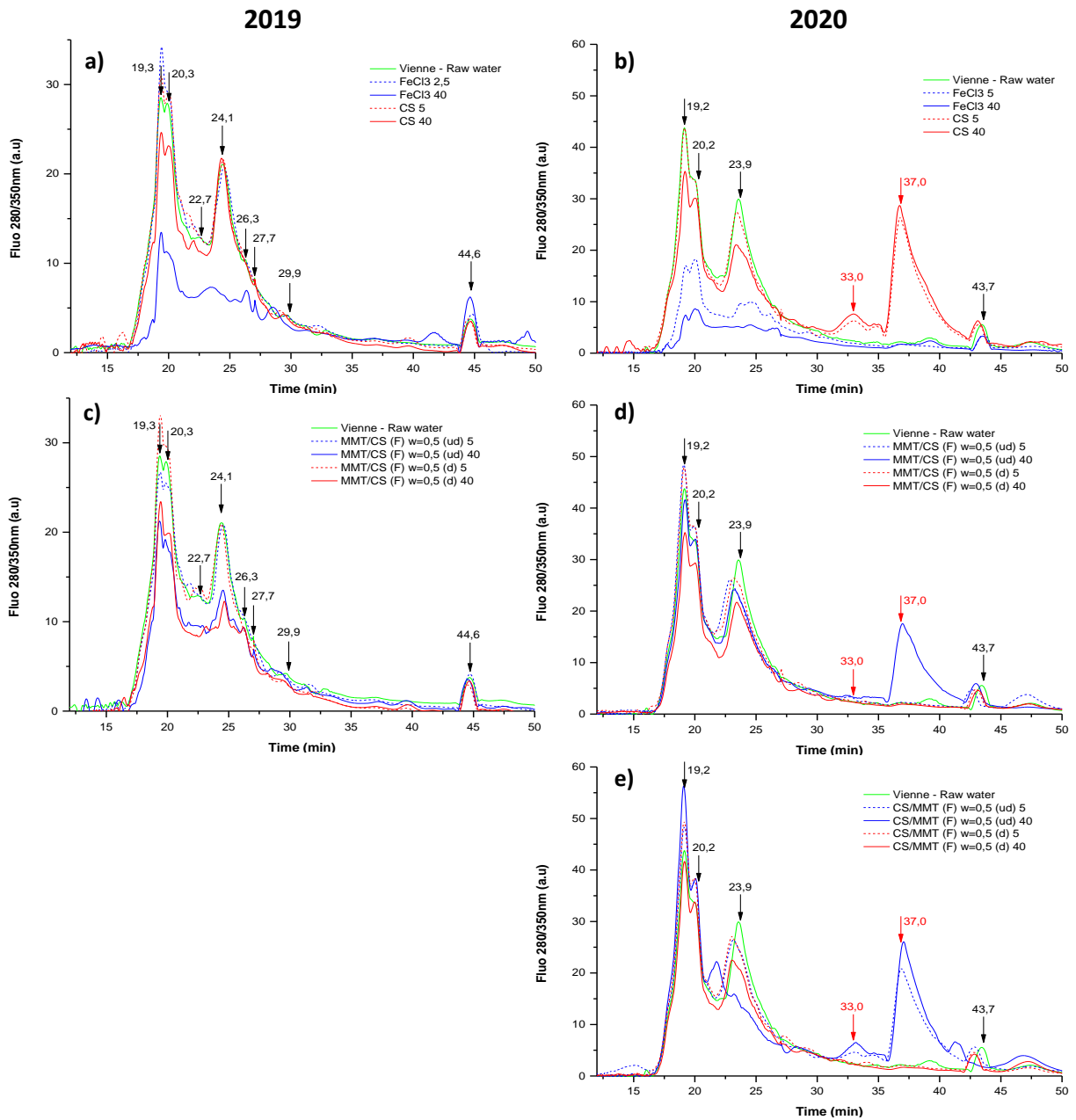


Figure 4-39. Chromatogrammes obtenus en Fluorescence à 280/350nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl<sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e).

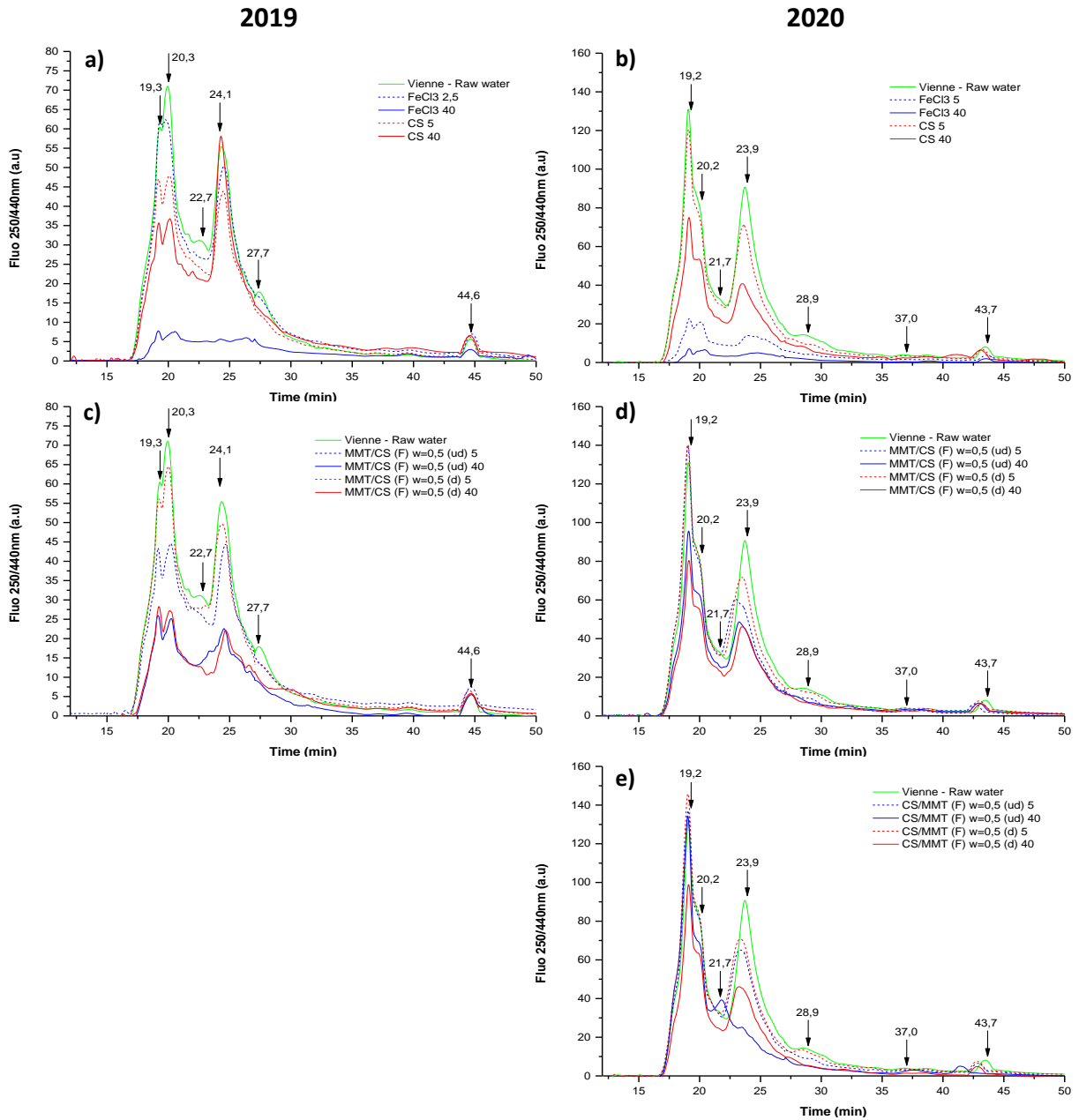


Figure 4-40. Chromatogrammes obtenus en fluorescence à 250/440nm lors de la campagne réalisée sur la Vienne en 2019 (colonne de gauche) et en 2020 (colonne de droite), à deux doses de traitement (faible dose en pointillés et dose élevée de 40 mg-Fe ou CS/L en traits pleins) avant et après traitement par les différents réactifs testés : FeCl<sub>3</sub> et CS (a et b), hybrides MMT/CS (F) w=0,5 (d) et (ud) (c et d) et hybrides CS/MMT (F) w=0,5 (d) et (ud) (e).

**Annexe 4-8. Matrices Excitation-Emission des eaux du Clain (Juin 2020) après traitement avec les divers réactifs**

Doses (mg-CS  
ou Fe ou  
MMT/L)

0,5

1

5

10

20

40

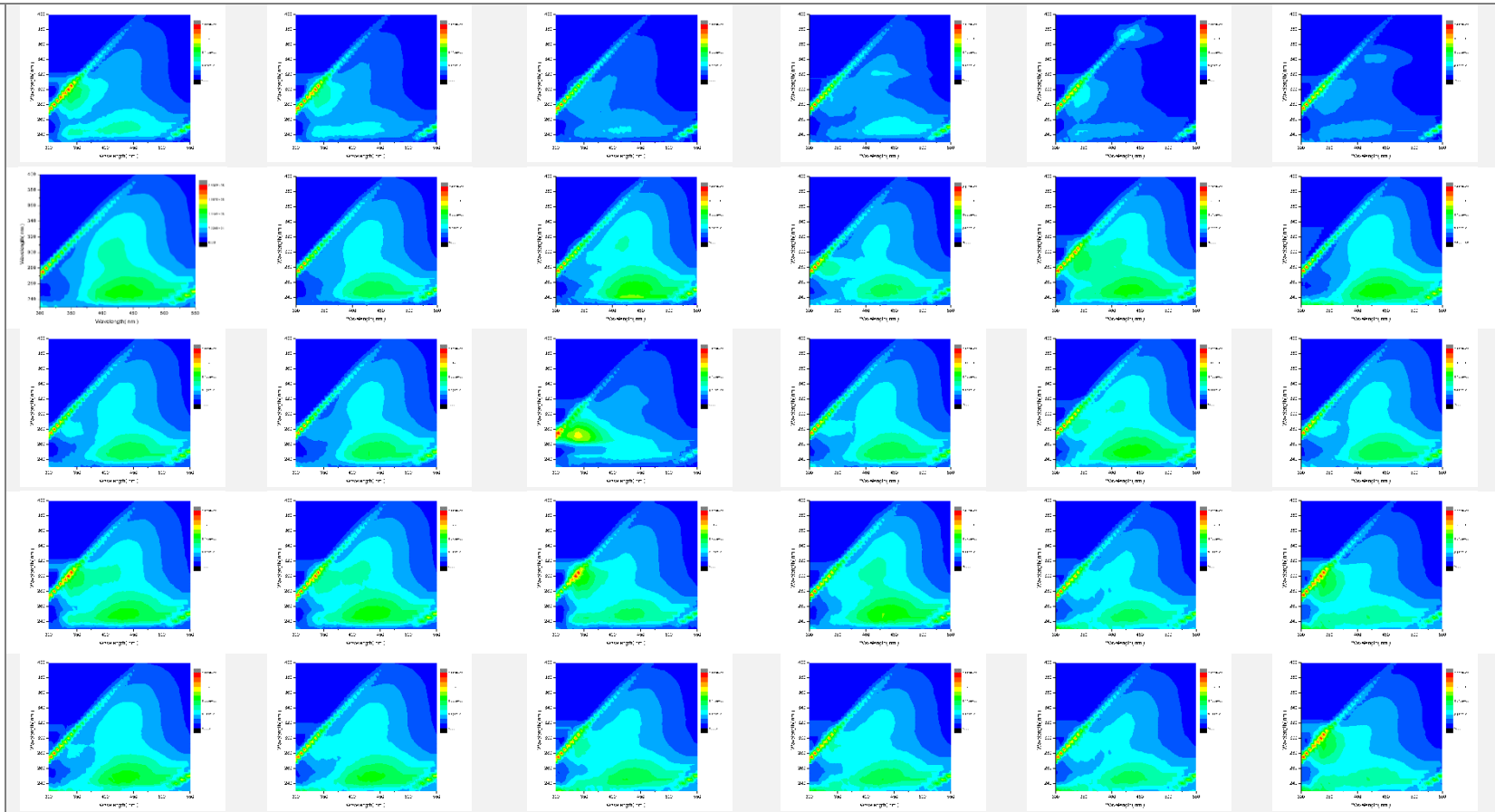
*FeCl<sub>3</sub>*

*CS*

*MMT*

*CS/MMT (F)*  
*w=0,5 (ud)*

*CS/MMT (F)*  
*w=0,5 (d)*





## Partie 4. Etude des eaux naturelles

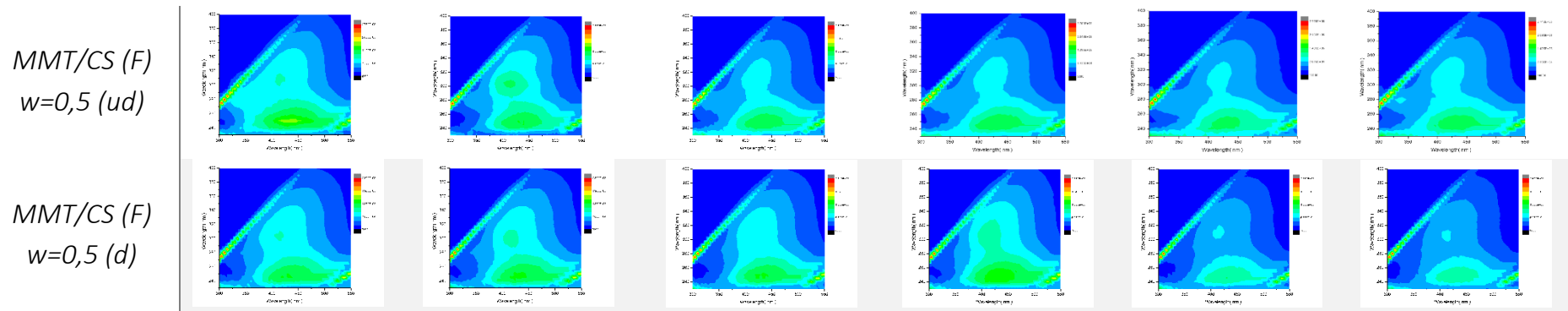


Figure 4-41. Matrices Excitation-Emission des eaux du Clain (Juin 2020) après traitement avec les divers réactifs

$$\text{Acides humiques (AH)} = \int_{375nm}^{475nm} I_{\lambda Ex=310nm} d\lambda Em$$

$$\text{Sous-produits microbiens (SPM)} = \int_{330nm}^{380nm} I_{\lambda Ex=290nm} d\lambda Em$$

$$\text{Acides fulviques (AF)} = \int_{400nm}^{500nm} I_{\lambda Ex=250nm} d\lambda Em$$

$$\text{Acides aminés} = \int_{325nm}^{375nm} I_{\lambda Ex=245nm} d\lambda Em$$

$I_{\lambda Ex}$  : Intensité de fluorescence mesurée à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda Ex$  pour une longueur d'onde d'émission  $\lambda Em$  donnée (u.a)

Equation 4-2. Calcul des indices de fluorescence des différents marqueurs

## RÉSUMÉ

Le procédé de coagulation-floculation est une étape cruciale dans les filières de production d'eau potable. Les sels métalliques sont utilisés comme réactifs pour éliminer les particules en suspension, les colloïdes et la Matière Organique Dissoute (MOD) contenus dans les eaux de surface. Cependant, ils génèrent d'importantes quantités de boues difficilement valorisables. Bien que leurs propriétés floculantes soient reconnues depuis longtemps, les polymères bio-sourcés, comme le chitosan (CS), ne peuvent pas être considérés comme des alternatives viables en remplacement de ces sels métalliques. Du fait de leur faible réactivité vis-à-vis des MOD et de l'apport en carbone organique dissous dans les eaux traitées provenant des polymères non réactifs, ils peuvent entraîner des dysfonctionnements dans les procédés situés en aval (colmatage des filtres, formation de sous-produits de désinfection).

Dans ce manuscrit, l'association du chitosan avec des particules d'argile (Montmorillonite-MMT) a été étudiée afin de combiner les propriétés floculantes du biopolymère avec les capacités de sorption de l'argile pour former des floccs lestés et ainsi minimiser le relargage de CS dans les eaux traitées. Lors de l'optimisation de la préparation des hybrides CS-MMT dans l'objectif d'éliminer un polluant modèle, une relation structure-réactivité des hybrides a été démontrée. Le procédé de séchage, lors de la préparation des matériaux, s'est avéré être un paramètre-clé dans la stabilisation des hybrides sensibles à la minéralisation des eaux modèles et naturelles. L'application des hybrides optimisés pour le traitement de deux eaux de rivières (Vienne et Clain) a mis en évidence des différences de réactivité et de sélectivité entre les divers hybrides,  $\text{FeCl}_3$ , CS et MMT. Les hybrides séchés ont ainsi présenté une meilleure élimination des composés de faibles poids moléculaires et peu hydrophobes tandis que les sels métalliques sont plus performants vis-à-vis des composés aromatiques, hydrophobes et de poids moléculaires élevés. Ces hybrides relarguant peu de chitosan résiduel dans les eaux traitées, leur performance peut être améliorée par une augmentation des doses de traitement.

**Mots-clés** : chitosan, argile, structure, stabilité, réactivité, coagulation-floculation, eaux naturelles, matières organiques dissoutes

## ABSTRACT

Coagulation-flocculation is a crucial step during drinking water production. Metallic salts are used for the removal of suspended particles, colloids and Dissolved Organic Matter (DOM). However, these reactants produce large quantities of non-recoverable sludge. Bio-sourced polymers, such as chitosan (CS), are well-known for their flocculent properties. Yet, they are not presently considered as a viable alternative because of their low reactivity towards DOM, the accumulation of unreactive dissolved polymer that tends to increase the organic content of treated waters and the risk to create malfunctions in downstream processes (membrane fouling, formation of disinfection by-products). This work aims at investigating the feasibility of combining the flocculent properties of CS with the sorption capacities of clay particles (Montmorillonite-MMT) to form ballasted floccs and to prevent chitosan from being released in solution. The preparation of CS-MMT hybrids was optimized and a structure-reactivity relationship was established. The drying step in the hybrids preparation played a key-role by preventing hybrids destabilization that occurred when competitive cations were present in the water matrix. The optimized hybrids were selected and tested on river waters (Vienne and Clain) to determine their reactivity and selectivity. The results were compared with  $\text{FeCl}_3$ , CS and MMT performances. Dried hybrids were thus more efficient for the removal of low molecular weight and weakly hydrophobic compounds. Metallic salts exhibited higher performances for the removal of hydrophobic and aromatic compounds with higher molecular weights. Because dried hybrids release a low concentration of chitosan in treated waters, their performance can potentially be improved by increasing the treatment doses.

**Keywords** : chitosan, clay, structure, stability, reactivity, coagulation flocculation, natural freshwaters, dissolved organic matter