

Influence De Paramètres Réactionnels Sur La Stœchiométrie Sulfate D'aluminium/Acide Humique Dans Des Eaux De Minéralisation Variable.

BACHA Naïma.¹, ACHOUR Samia.²

^{1,2}Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS)

Faculté des Sciences et de la Technologie-Université de Biskra-Algérie

BP 145 RP 07000

bachanaïma@yahoo.fr, *samia.achour@larhyss.net*

Résumé- L'objectif de cette étude est d'apprécier l'influence de divers paramètres réactionnels, sur le dosage stœchiométrique coagulant/matière organique, au cours de l'élimination de substances humiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ce composé organique et la dose de coagulant à appliquer, l'acide humique a été dissous à raison de 1 à 20 mg / l d'eau distillée, à différents pH, puis coagulé par des doses croissantes en sulfate d'aluminium.

L'influence de la minéralisation a été étudiée en testant des solutions synthétiques en acide humique dissous dans des eaux souterraines minéralisées de la région de Biskra. Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé ainsi que le dosage du coagulant dépendent du pH, de la concentration initiale du composé organique et du milieu de dilution. Les résultats ont également montré que la minéralisation croissante de l'eau avait un effet promoteur sur l'élimination de l'acide humique. Les mécanismes prédominants dans le processus d'élimination de l'acide organique testé seraient des phénomènes de complexation ou d'échanges de ligands avec les espèces aluminiques solubles ou insolubles. La mise en évidence d'une stœchiométrie des réactions a montré que les lois reliant le dosage du coagulant à la concentration initiale de l'acide humique dépendaient essentiellement du pH et de la composante minérale dans les différentes eaux testées.

Mots clés : Acide humique, Coagulation-floculation, Minéralisation, pH, stœchiométrie

I. INTRODUCTION

Les eaux naturelles et en particulier les eaux superficielles contiennent à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. La catégorie la plus importante correspond aux substances humiques dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 90% du carbone organique total (C.O.T) d'une eau naturelle [1]. Ces substances exigent d'être éliminées car elles sont susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...) que des problèmes de santé publique par rétention ou formation de produits toxiques (pesticides, métaux,

orgnahalogénés,...) [2]. Il est à présent admis que l'optimisation de la coagulation – floculation au cours de la clarification d'une eau de surface peut contribuer d'une façon notable à éliminer la matière organique aussi bien sous forme colloïdale (turbidité) que dissoute. Nombre de recherches portent encore sur les conditions optimales de floculation [3] mais plus particulièrement sur l'influence du pH et la dose de coagulant. De plus, diverses études [4] ont visé l'élimination du matériel humique des eaux et ont mis en évidence que la coagulation-floculation est une réaction stœchiométrique.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'acide humique qui est un composé organique polyaromatique caractérisé par la présence de fonctions hydroxyles et carboxyles sur le cycle.

L'objectif de ce travail est de déterminer la stœchiométrie entre les doses optima du coagulant et la concentration initiale de l'acide humique. Les essais de jar test ont porté sur des solutions de ces acides dissous dans l'eau distillée puis dans trois eaux minéralisées de la région de Biskra et pour des paramètres réactionnels variables (Concentration initiale du composé organique ; dose de coagulant, pH, minéralisation).

I. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II. 1. Solutions et réactifs

Le tableau 1 précise les caractéristiques de l'acide humique.

Tab 1 . Caractéristiques chimiques de l'acide humique étudié [5]

	C	H	N	O	Na
Analyse élémentaire (%)	51,5	4,6	0,7	29,3	0,7
Fonctions carboxyles (meq.gSH)	3,4				
Fonctions hydroxyles (meq.gSH)	0,8				

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

Tab2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution.

Caractéristiques	Eau de dilution Drouh	Eau Oued Biskra	Eau Jardin Ben Nacer
Température (°C)	16	19,5	18
pH	7,63	7,77	7,59
TH (°F)	70	85	95
TAC (°F)	10,7	20	30
Ca^{2+} (mg/l)	124	196	216
Mg^{2+} (mg/l)	93	86	96
Cl^- (mg/l)	444,68	678	720
SO_4^{2-} (mg/l)	33,5	720	610
NO_3^{2-} (mg/l)	3,54	19,5	22,15
Na^+ (mg/l)	60,46	673,39	483,81
K^+ (mg/l)	2,33	8,7	8,7
PO_4^{3-} (mg/l)	2,75	0,078	0,13
Conductivité (ms/cm)	1,26	2,81	3,58

II. 2. Description Des Essais De Coagulation-Floculation

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un floculateur à 6 agitateurs (Ficher 1198) et qui permet d'agiter simultanément les solutions enrichies en acide humique et en coagulant. Elles sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée d'une demi-heure. Après 30 minutes de décantation, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 μm . Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre UV-Visible JENWAY 6305UV/Vis, à une longueur d'onde de 254 nm [6].

Pour essayer d'établir des corrélations entre la teneur initiale en ce composé organique et la dose de coagulant à appliquer, l'acide humique a été dissous à raison de (1 à 20) mg/l dans l'eau distillée puis coagulé par des doses croissantes en sulfate d'aluminium. Le pH est ajusté aux valeurs (4 ; 7 ; 9).

Le rendement d'élimination de l'acide humique est évalué par :

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

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

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 1. Résultats Des Essais De Floculation De L'acide Humique Pour Des Concentrations Et Des pH Variables

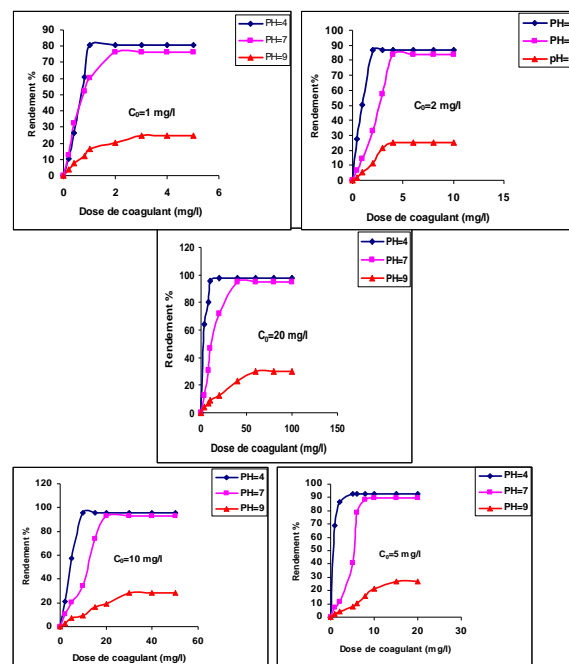


Fig 1. Evolution des rendements d'élimination de teneurs variables en acide humique en fonction de la dose de coagulant (pH= 4; 7; 9).

III.2. Discussion des résultats

III.2.1. Mécanismes de floculation de l'acide humique pour différents pH

De l'ensemble des résultats de la figure (1), il ressort que l'acide humique est faiblement éliminé à pH =9 bien que la dose de coagulant soit plus importante que celle requise à pH= 4 et pH = 7.

[7] a étudié la coagulation des différents composés aromatique simples et les résultats obtenus confirment que contrairement aux groupements hydroxyles, les groupements carboxyliques pourraient jouer un rôle très important dans l'abattement des composés organiques de type humique.

A pH= 4, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+$. Un mécanisme de complexation conduirait à la formation des complexes insolubles entre les acides humiques et les composés hydroxo-aluminiques solubles.

A pH = 7, Selon [8], la coagulation des SH par l'aluminium est une compétition entre la complexation de surface par les SH et les réaction de polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium. A ce pH, les espèces hydrolysées de l'aluminium seraient des floccs comportant un mélange de

Al(OH)₃ amorphe et d'espèces solubles cationiques chargées positivement tels que Al(OH)²⁺ et Al(OH)⁺. Par conséquent, cela est en faveur de la formation prédominante de produits organo-aluminiques insolubles par des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium. Nous avons aussi pu constater de nos résultats que le rendement diminue en passant de pH=4 à pH=9. A pH=9, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles anioniques tels que Al(OH)₄⁻ et Al(OH)₅²⁻ et la formation minimale de l'hydroxyde d'aluminium. Les molécules de l'acide humique seront largement dissociées, donc chargées négativement et une répulsion entre les deux espèces aurait lieu.

III.2.2. Lois stœchiométriques à différents pH

L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres (dose optimale de sulfate d'aluminium et concentration initiale de l'acide humique) par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir aux relations stœchiométriques suivantes :

A pH=4, il semble donc que le mécanisme d'interaction entre l'acide humique et les polycations d'aluminium dissous soit bien une réaction stœchiométrique qui met en évidence un rapport massique de 1mg de sulfate d'aluminium par 1mg d'acide humique.

Nos résultats sont confirmés par [9]-[10] lequel évoque l'existence d'une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en acide humique dans la zone de pH de 4 à 6 et qu'à rendement d'élimination égal, de hautes doses d'aluminium sont nécessaires au dessus du pH 6.

A pH =7, elle met en évidence une loi linéaire également mais avec un rapport massique

dose de sulfate d'aluminium/concentration initiale d'acide humique égal à 2.

Selon [11], de bons rendements d'élimination des SH peuvent être obtenus à pH =7 à condition d'employer des dosages beaucoup plus importants en coagulant.

A pH =9. La loi obtenue est de 3mg de sulfate d'aluminium pour 1mg d'acide humique. Donc les coefficients stœchiométriques augmentent du pH le plus acide au pH le plus basique. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive d'une quantité significative d'ions OH⁻ du milieu avec l'aluminium.

IV. Essais de floculation de l'acide humique en milieux minéralisés

Afin de mettre en évidence l'effet de la minéralisation des eaux sur l'élimination de l'acide humique, nous avons poursuivi l'étude par des essais de coagulation-floculation en solutions minéralisées et dopées par le composé organique précédemment testé. Les milieux aqueux de dilution sont des eaux souterraines de la région de Biskra naturellement minéralisées (Drouh F2, Oued Biskra, Jardin Ben Nacer) Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (Cf tableau 2). Le tableau (3) Récapitule les résultats optima relatifs au composé organique testé dans des eaux de minéralisation variable. Comparés aux résultats en eau distillée, nous pouvons constater que la présence de sels minéraux augmente les rendements d'élimination de ce composé. Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH⁻ à la surface de cet hydroxyde.

Tableau 3 : Rendements à doses optima en sulfate d'aluminium au cours des essais de floculation de l'acide humique en eaux minéralisées

Concentration initiale (mg/l)	Eau de dilution					
	Eau de Drouh F2		Eau de oued Biskra		Eau de jardin ben Nacer	
	Dose optimale (mg/l)	Ropt %	Dose optimale(mg/l)	Ropt %	Dose optimale (mg/l)	Ropt %
1	4	76,882	3	78,613	2	81,752
2	6	84,307	6	84,936	6	86,571
5	15	88,714	15	90,534	15	91,86
10	60	92,97	50	83,471	30	94,507
20	90	94,919	70	95,631	60	96,099

Tableau 4 : Lois stœchiométrique pour les différentes eaux testées

Eau distillée	Eau de dilution								
	Drouh F2			Oued Biskra			Jardin Ben Nacer		
	Loi	Loi	TH (°F)	Loi	TH (°F)	Conductivité (mS/cm)	Loi	TH (µs/cm)	Conductivité (mS/cm)
Y=2X	Y=4,51X	70	1,26	Y=3,755X	85	2,81	Y=2,998X	95	3,58

Il est donc évident que la composition minérale de ces eaux a contribué à la variation des demandes en coagulant, impliquant probablement des mécanismes de floculation de l'acide humique différents selon la nature et les proportions relatives en éléments caractéristiques de la dureté carbonatée et/ou permanente.. Néanmoins, il est possible d'affirmer que les coefficients stœchiométriques et donc les doses optimales de coagulant à mettre en œuvre en station dépendront non seulement de la turbidité, du pH, de la nature et la teneur en matières organiques mais aussi de la présence d'éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs et de leurs effets synergiques sur la floculation. [12] ont étudié les effets individuels ou synergiques d'espèces minérales sur la floculation de la matière organique et ont rapporté que la présence des sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs ou inhibiteurs influencent l'efficacité de la coagulation- floculation .

V. CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, de l'acide humique.

Les essais réalisés en eau distillée, nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination de l'acide choisis s'améliorent lorsque la concentration initiale de cette substance et les doses de coagulant augmentent.

Les résultats obtenus montrent aussi que :

Le meilleur rendement d'élimination de l'acide humique est obtenu à pH= 4, le mode d'action du coagulant se traduit par une complexation entre l'acide humique et les composés hydroxo-aluminiques solubles. De bons rendements d'élimination aux doses optimales en coagulant ont été aussi observés à pH= 7.

Par ailleurs, il s'est avéré qu'à pH= 9, le rendement d'abattement de l'acide choisi est généralement faible. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes anioniques solubles, pourraient conduire à une mauvaise coagulation-floculation .

Les résultats présentés et leur discussion ont mis en évidence l'influence des paramètres réactionnels (dose de coagulant, concentration initiale et pH) sur le dosage stœchiométrique composé organique /sulfate d'aluminium et ont montré que pour le composé choisi, le dosage stœchiométrique augmente en passant du pH=4 à pH=9 .

- En milieux aqueux minéralisés, l'évolution de l'acide humique, par floculation au sulfate d'aluminium, montre que les doses de coagulant requises en ces milieux sont beaucoup plus

importantes. L'efficacité d'élimination de la matière organique en eaux minéralisées serait étroitement liée à la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs tels que les sulfates ,les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents pouvant interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH⁻ et ceci peut expliquer les demandes plus élevées en coagulant en milieux minéralisés. Concernant les lois stœchiométriques dose optimale de coagulant /concentration initiale du composé organique ,les relations établies ont mis en évidence des coefficients stœchiométriques variables selon la dureté totale des eaux testées. Il semble donc que l'efficacité d'élimination des composés organiques et les dosages de coagulant à adopter soient en rapport direct avec les duretés des eaux testées.

VI. REFERENCES

- [1] Thurman E. M. (1985), Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters-Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.
- [2] Achour S. (1992), La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, Thèse de Magister, ENP, Alger.
- [3] Lefebvre E., Legube B. (1990), Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24(5), 591-606.
- [4] Achour S., Guesbaya N. (2005), Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. *Larhyss Journal*, 04, 153-168, Biskra, Algérie.
- [5] Achour S. (2001), Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-ouzou.
- [6] Rezeg A. (2010), Etude des mécanismes d'élimination de la matière organique par un procédé combiné floculation-adsorption en présence de sels et d'oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- [7] Rezeg A. (2004), Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Thèse de Magister en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- [8] Jeckel M. (1986), Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 1535-1542.
- [9] Edzwald J.K., HAFT J.D., BOAK J.W. (1977), Polymer coagulation of humic acids, waters, jour. *Environ. Engineering, Div-ASCE*, 103, 989-1000.
- [10] Edzwald J.K. (1979), Coagulation of humic substances- *AICHE Sym. Series 190, Water 1979*, 75, 54-62.
- [11] Van Benschoten J.E., Edzwald J.K. (1990), Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. ii. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, 24, 12, 1527-1535.
- [12] Hecini L., Achour S. (2008), Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *Larhyss Journal*, 07, 47-57. Biskra, Algérie.