

# EFFET DE LA MINERALISATION DES EAUX NATURELLES SUR L'ELIMINATION DE COMPOSES ORGANIQUES AROMATIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

## THE EFFECT OF NATURAL WATER MINERALIZATION ON AROMATIC ORGANICS REMOVAL BY COAGULATION-FLOCCULATION

**F. AFOUFOU, N. GUESBAYA, S. ACHOUR.**

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS),  
Université de Biskra. B.P. 145, R.P., 07000 Biskra, Algérie.  
afoufou@yahoo.fr

### RÉSUMÉ

Le présent travail a pour but d'étudier l'influence de la minéralisation d'une eau sur la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de deux composés organiques différents, les substances humiques (SH) et l'aniline.

Les résultats obtenus ont ainsi montré que le procédé de floculation est plus efficace vis-à-vis de l'abattement de composés de fortes masses moléculaires (SH). L'ajout de sels minéraux n'améliore que très légèrement l'abattement de l'aniline, contrairement aux (SH) pour lesquelles une nette amélioration des rendements est observée.

Au cours de la dilution de ces composés organiques dans des eaux souterraines de minéralisations différentes, l'influence des éléments minéraux déjà observée en eau distillée a été confirmée. Les rendements d'élimination des SH se sont trouvés généralement fortement améliorés pour les eaux minéralisées. Par contre, l'efficacité de la floculation de l'aniline a semblé peu affectée et même amoindrie au fur et à mesure que la dureté des eaux augmentait.

**MOTS CLES :** Coagulation-floculation, minéralisation, substances humiques, aniline, sulfate d'aluminium.

### ABSTRACT

The purpose of this study is to observe the influence of the water mineralization on the removal by coagulation-flocculation of two different organic compounds, the humic substances and aniline.

The experimental results showed that the process of flocculation is more effective towards the humic substances. The salt addition slightly improves aniline removal, contrary to the humic substances for which a clear improvement of efficiencies is observed.

Compared with the tests in distilled water, the increase of concentration of inorganic salts in natural waters and in particular that of calcium or magnesium, clearly improved the removal of the humic substances. However, the efficiency of aniline flocculation seemed little affected.

**KEYWORDS:** Coagulation-flocculation, mineralization, humic substances, aniline, aluminium sulphate.

## 1 I. INTRODUCTION

La matière organique n'est pas identifiée par les normes de qualité d'eau de boisson, mais elle participe d'une manière prépondérante aux valeurs des paramètres, couleur, oxydabilité au  $\text{KMnO}_4$ , sous-produits organiques de désinfection, odeurs, et saveurs (*Legube et al*, 1990). Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux cette matière organique responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau

dans le temps (*Achour*, 2001). Cependant, aucune opération classique de traitement des eaux potables n'a été conçue pour éliminer spécifiquement la matière organique.

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 (*Franceschi et al*, 2002).

Parmi les composés organiques présents dans les eaux de surface, les SH sont représentatives des macromolécules naturelles (Ahour, 2001). Du fait des problèmes organoleptiques et de santé qu'elles peuvent induire, de nombreux travaux ont été réalisés en vue de leur élimination par floculation. Par contre, mis à part les pesticides, peu de travaux ont été consacrés à la réaction de composés organiques à faible masse moléculaire avec les coagulants usuels (Lefebvre et Legube, 1993 ; Achour et Guesbaya, 2005). Divers mécanismes réactionnels sont proposés pour expliquer les interactions entre les formes hydrolysées du réactif coagulant et la matière organique (Legube et al, 1990).

Cependant, la plupart de ces travaux ont été conduits dans des milieux de dilution de force ionique très faible, voire nulle et surtout en eau distillée.

L'objectif de notre travail est donc d'étudier l'influence de la minéralisation d'une eau sur la floculation par le sulfate d'aluminium de deux composés organiques différents, les SH et l'aniline.

Dans un premier temps, l'expérimentation a eu pour objectif d'étudier la floculation des SH et de l'aniline dissoutes dans l'eau distillée seule puis enrichie en sels de calcium, de magnésium, et de sodium.

Dans un second temps, nous avons tenté d'examiner les résultats des essais de floculation des composés organiques précités mais dissous dans des milieux naturels plus complexes et nettement plus minéralisés. Il s'agira ainsi de considérer des eaux souterraines, dopées en SH ou en aniline.

## 2 MATERIEL ET METHODES

### 2.1 Produits et milieux de dilution

- Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Une solution mère de 10 g/l est préparée régulièrement.
- Les composés organiques utilisés sont les suivants :
  1. L'aniline est un composé organique de formule chimique  $C_6H_7N$ , elle se présente sous forme d'une solution colorée dont les caractéristiques sont les suivantes : Masse molaire 93,13 g/mole ; Densité 1,022 ; Pureté 99 %.
  2. Les SH utilisées portent le nom de «Natrium huminate» ; elles proviennent de l'extraction d'humus par de la lessive de soude.
- Les sels considérés sont les suivants :  $CaCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaCl$  et  $Na_2SO_4$ .
- Les milieux de dilution sur lesquelles nous avons réalisé nos essais sont :
- L'eau distillée d'une conductivité de 3 à 5  $\mu S/cm$  et un pH de 6 à 7.

- Deux eaux commercialisées en bouteilles, l'eau de Youkous provenant de la wilaya de Tébessa et l'eau de Lalla Khadidja provenant des collines de Kabylie.
- Une eau provenant d'un puits à la ville de Bouhmama, wilaya de Khenchela.
- Une eau de forage prélevée dans un champ captant d'oued Biskra (wilaya de Biskra).

Quelques caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1 :** Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution testées.

Eau	Lalla. Kh	Youkous	Bouhmama	Biskra
pH	8,06	7,95	7,40	7,59
Minéralisation (mg/l)	240,10	317,86	833,64	3534,81
TH (°F)	26,2	36	97,2	180
TAC (°F)	11,2	13	24	7,0
$Ca^{2+}$ (mg/l)	76,47	114	310,46	590
$Mg^{2+}$ (mg/l)	17	18	47	78
$Na^+$ (mg/l)	10	14	87,81	388,64
$Cl^-$ (mg/l)	39,05	53,25	95,85	1267,35
$SO_4^{2-}$ (mg/l)	14	24	266	800

### 2.2 Méthodes de dosage

- Le dosage des composés organiques a été réalisé sur un spectrophotomètre UV visible de type «WPA LIGHT WAVE» aux longueurs d'onde  $\lambda = 280$  nm pour l'aniline et  $\lambda = 254$  nm pour les SH.
- Les éléments minéraux ont été dosés par colorimétrie à l'aide d'un photomètre du type "PALINTEST PHOTOMETER 5000".
- Par ailleurs, il faut noter que diverses caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution ont pu être déterminées selon les méthodes standard d'analyse (Rodier, 1996).

### 2.3 Description des Essais de floculation

La floculation des composés organiques a été réalisée selon le protocole de « jar-Test ». Le matériel d'essai est constitué par un floculateur à 6 agitateurs (floculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr /min. Les conditions d'agitation pour lesquels nous avons opté sont : 3 minutes d'agitation rapide avec une vitesse égale à 200 tours /min, 30 minutes d'agitation lente avec une vitesse égale à 60 tours / min.

Dans le but de mettre en évidence l'effet du taux de coagulant sur le pourcentage d'élimination, nous avons examiné la coagulation en eau distillée de quantités variables de SH et d'aniline, (2 à 10 mg/l) par des doses croissantes de sulfate d'aluminium pour chaque concentration des deux composés organiques.

Dans un second temps, des solutions contenant une concentration fixe de SH ou d'aniline (5 mg/l), et des teneurs variables en sels minéraux (0 à 1200 mg/l de sel), ont été tour à tour coagulées par une dose constante de sulfate d'aluminium correspondant à celle aboutissant au meilleur rendement. Notons que, dans tous les cas, un essai témoin avec un bêcher sans ajout de sel a été réalisé.

De même qu'en eau distillée, les essais de floculation sont réalisés dans les mêmes conditions sur les eaux minéralisées testées.

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Influence de la dose de coagulant sur les rendements d'élimination des composés organiques à des concentrations différentes en eau distillée.

Au cours de cette étape, nous avons observé la coagulation en eau distillée de quantités variables de SH et d'aniline, par des doses croissantes de sulfate d'aluminium pour des concentrations variables des deux composés organiques.

Dans le cas des SH (figure 1), nous pouvons constater que les pourcentages d'abattement augmentent et se stabilisent après une certaine dose optimale de coagulant. Par ailleurs, nous avons pu aussi vérifier que la dose optimale de coagulant suit une loi linéaire:  $Y = 2X$  (2 mg de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  / mg de SH), notamment dans la gamme testée et en eau distillée (figure 2).

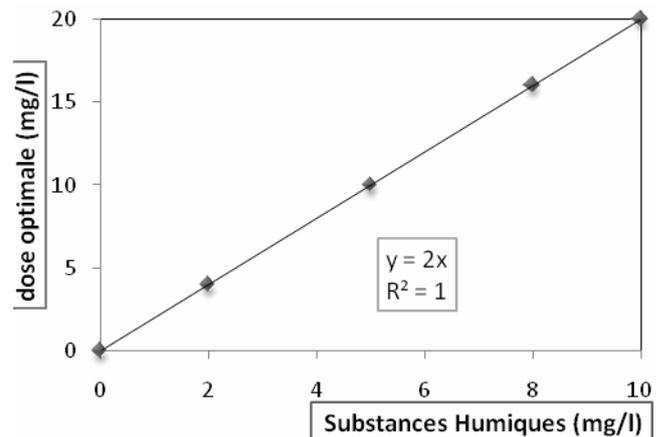


Figure 2 : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale des SH.

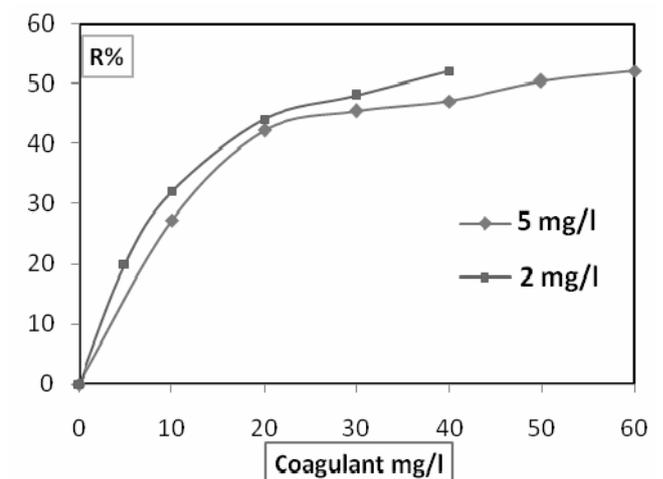
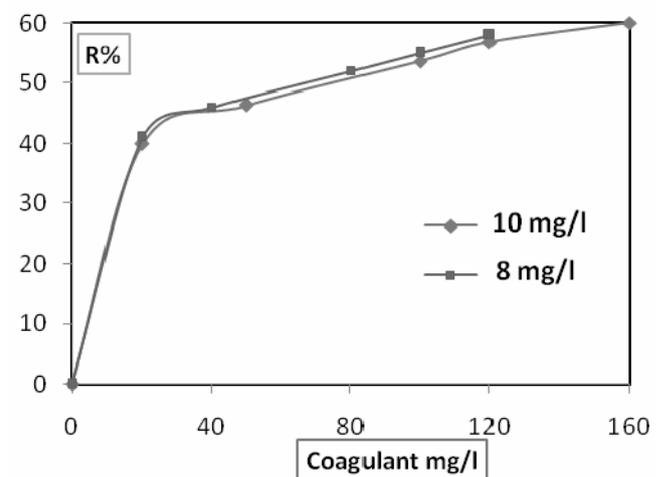


Figure 3 : Rendements d'élimination de l'Aniline en différentes concentrations et en fonction de la dose de coagulant.

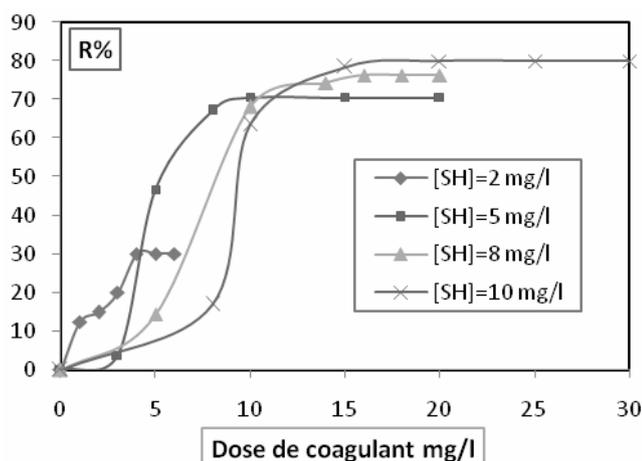


Figure 1 : Rendements d'élimination des SH en fonction de la dose de coagulant.

Pour l'aniline (figure 3), nous pouvons constater que plus la dose de coagulant augmente et plus le pourcentage d'élimination devient important. En fait, au pH de l'eau distillée, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium peut mener non seulement à des espèces cations de l'aluminium mais aussi à la formation de  $Al(OH)_3$ , qui pourrait adsorber ces composés organiques. Ceci peut expliquer l'amélioration des rendements d'élimination de l'aniline lorsque sa teneur diminue.

A partir de tous ces résultats, nous avons pu constater que le pourcentage d'élimination et la dose de coagulant dépendent largement de la nature des composés organiques.

Ainsi les SH ayant les masses moléculaires les plus élevées et la structure chimique la plus complexe (présence de plusieurs fonctions carboxyles et hydroxyles) sont mieux abattues avec des taux de traitement moins importants. De plus, une partie des SH peut se présenter sous forme colloïdale et serait ainsi plus facilement éliminable par coagulation. Cependant, les composés organiques à faibles masses moléculaires et dissous sont généralement faiblement éliminés quelles que soient la dose de coagulant et la concentration initiale du composé. C'est en particulier le cas de la plupart des composés phénoliques (Achour et Guesbaya, 2005).

### 3.2 Influence de la minéralisation des eaux sur la floculation des composés organiques.

#### 3.2.1 Influence de sels minéraux spécifiques sur la floculation des composés organiques.

Cette phase d'étude a pour but de tester l'effet de divers sels minéraux ( $CaCl_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaCl$  et  $Na_2SO_4$ ), pris individuellement, sur l'élimination des deux composés organiques.

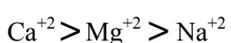
Les figures 4 et 5 permettent de visualiser les effets variables des sels minéraux testés sur l'élimination des SH et de l'aniline.

Les ions calcium et magnésium introduits entraînent une amélioration progressive du rendement d'élimination des SH, mais qui diminue néanmoins pour les fortes teneurs en sels. Pour d'expliquer cette diminution, nous pouvons suggérer que l'effet inhibiteur des anions ( $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ ) prend de l'importance, ce qui va se traduire par une diminution du potentiel Zêta et un déplacement du point isoélectrique. Une compétition entre ces ions et les SH intervient lors du mélange. Ainsi, avec les sulfates, la réaction suivante peut se produire :



Dans le cas du sodium l'effet inhibiteur des anions ( $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ ) pourrait être prépondérant par rapport à l'amélioration que pourrait apporter un cation tel le sodium.

Nous pouvons observer ainsi un effet promoteur des cations testés dans cet ordre :



Les anions testés ont un effet inhibiteur qui varie selon l'ordre :  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$

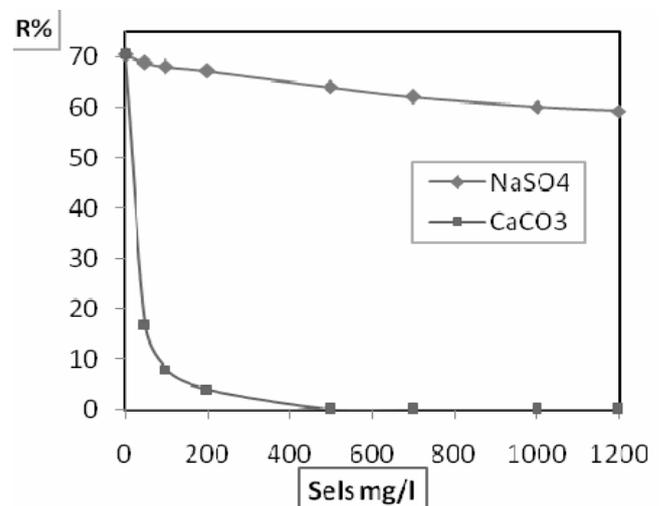
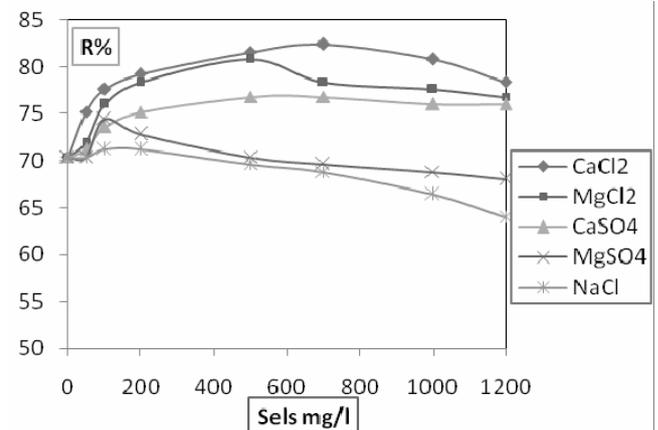


Figure 4 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination des SH en eau distillée.

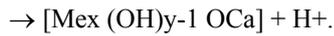
Par ailleurs, au vu de la figure 5, nous pouvons remarquer que :

L'effet promoteur des ions calcium et magnésium est moins important dans le cas de l'élimination de l'aniline. Ceci apparaît aussi lors de l'ajout de  $CaCO_3$  qui se traduit par une inhibition plus nette comparée à l'élimination des SH.

Les résultats concordent avec les travaux déjà réalisés au laboratoire (Guesbaya et Achour, 1998 ; Afoufou, 2002), et avec les recherches de certains auteurs (Bernhardt et al, 1986 ; Wais Mossa et Mazet, 1991), et qui se sont surtout intéressés à l'effet bénéfique des ions calcium.

Concernant les mécanismes qui peuvent intervenir lors de la floculation de l'aniline et des SH en présence des sels, nous pouvons suggérer qu'il y a :

- Adsorption des cations, notamment le calcium sur les floccs d'hydroxyde ; ce qui aboutit à la création de nouveaux sites d'adsorption  $[Me_x(OH)_y]^{+n} + Ca^{+2}$



- Formation de complexes (calcium – matières organiques) insolubles.

Il est à noter que pour les SH, un autre mécanisme pourrait intervenir, il s'agit de l'effet de pontage des ions  $\text{Ca}^{+2}$  entre les formes anioniques des SH ( $\text{pK}_a = 4,2$  et  $8,2$ ) et les espèces chargées négativement du coagulant lorsque le pH devient basique.

En revanche, l'addition des anions sulfates et bicarbonates conduisent à un abaissement de la charge de surface des hydroxydes métalliques (Letterman et al, 1979 ; Achour, 2001).

nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés par la figure 6.

Dans le cas des SH, nous pouvons affirmer que les SH sont bien éliminées par le sulfate d'aluminium quel que soit le milieu de dilution des SH. Les pourcentages d'élimination varient d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant :

E. Bouhmama > E. Youkous > E. Lalla kh > E. Biskra.

En ce qui concerne la dose optimale de coagulant, chaque eau a sa dose optimale à partir de laquelle le rendement se stabilise. Concernant l'aluminium résiduel, les plus faibles concentrations correspondent à l'optimum de l'élimination et semblent conformes aux normes ( $< 0,2$  mg/l). Le tableau 2 récapitule les résultats optima de ces essais.

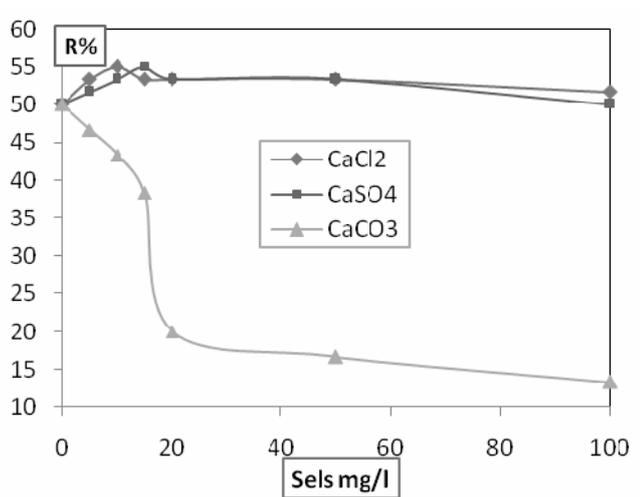
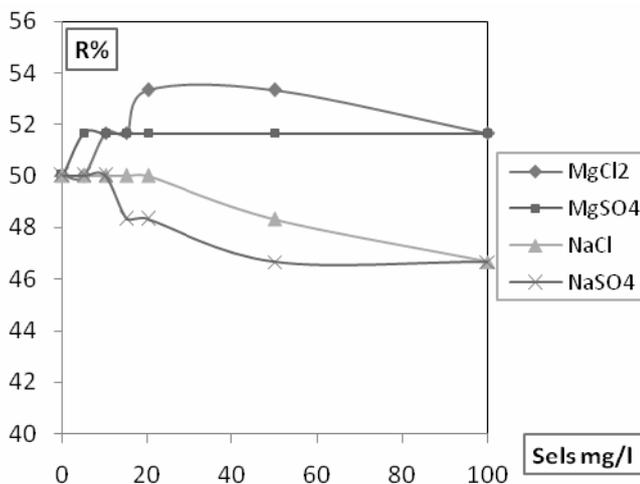


Figure 5 : Influence de la teneur en sels minéraux sur l'élimination de l'Aniline en eau distillée.

### 3.2.2 Essais de floculation d'eaux minéralisées dopées en composés organiques.

Le but de cette étape est d'évaluer les pourcentages d'élimination des SH et de l'aniline par coagulation-floculation d'eaux minéralisées. Les essais de floculation réalisés sur les différents types d'eaux minéralisées testées

Tableau 2 : Résultats optima de la coagulation de SH pour différents milieux de dilution, [SH] = 5 mg/l.

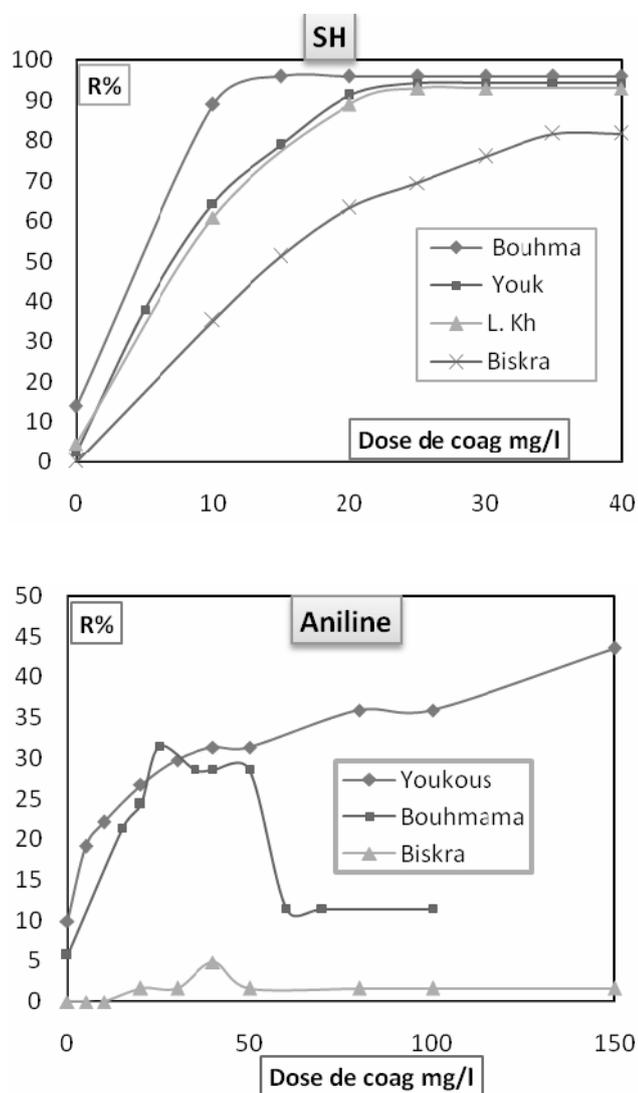
Eaux	Dose optimale de coagulant (mg/l)	R% optimal	Al résiduel (mg/l)
Biskra	35	81,63	0,03
Lalla Khadidja	25	94,00	0,07
Youkous	25	95,20	0,08
Bouhmama	15	95,46	0,09

En se référant aux caractéristiques des eaux étudiées (cf. tableau 1), il semble que la variation du rendement ne dépend pas d'un seul paramètre, minéralisation totale ou TH. En effet, si on avait tenu compte seulement de la minéralisation totale ou du TH, un meilleur rendement aurait été obtenu pour l'eau de Biskra (TH = 180°F, minéralisation totale = 3534,8 mg/l). Or, nous avons pu constater que les trois autres eaux ayant des TH et des conductivités plus faibles, avaient été mieux coagulées. Ceci nous a permis de supposer l'influence de plusieurs paramètres minéraux d'une façon simultanée.

Cela peut être justifié par les résultats d'autres études récentes qui ont montré que certains éléments minéraux ont un effet inhibiteur lors de la coagulation-floculation des substances humiques tels que les sulfates et les chlorures (Achour, 2001). D'autres ont un effet promoteur tels que les éléments participant à la dureté totale, et en particulier le calcium (Jekel, 1986 ; Wais-Mossa et Mazet, 1991 ; Letterman et Vanerbrook, 1983). Ce dernier représente 37,24% de la minéralisation totale de l'eau de Bouhmama, 35,86% pour l'eau de Youkous, 34,23% pour l'eau de Lalla Khadidja, tandis qu'il ne représente que 16,7% de la minéralisation totale de l'eau de Biskra. Le faible rendement de cette dernière eau par rapport aux autres eaux est dû aussi à la présence excessive des éléments inhibiteurs (les chlorures = 35,85%, les sulfates = 22,63%). C'est cette hypothèse même qui permet d'expliquer le fait qu'à rendement égal, le taux de coagulant diminue au fur et à mesure que le pourcentage d'éléments participant à la dureté totale augmente (Guesbaya et Achour, 1998).

Pour l'aniline, et à partir des courbes regroupées dans la

figure 6, nous pouvons remarquer que contrairement aux SH, l'aniline est faiblement abattue par floculation et qu'il n'y a pas une variation notable du rendement en fonction de la dose de coagulant. Il est à noter qu'une meilleure élimination est obtenue avec l'eau de Youkous qu'avec les deux autres eaux. En effet, une dose de 150 mg/l de sulfate d'aluminium induit 43,51 % d'abattement de l'aniline.



**Figure 6 :** Rendements d'élimination des SH et de l'aniline en fonction de la dose de coagulant en eaux minéralisées, [SH] = 5 mg/l, [Aniline]=5 mg/l.

Nous pouvons lier la faible élimination de l'aniline aux pH des essais (7 à 8). Ceci pourrait expliquer aussi le fait que le rendement s'améliore pour les fortes doses de coagulant (évolution du pH vers la gamme acide).

De même que pour les SH, on observe une certaine variation des caractéristiques physico-chimiques des eaux et ce en fonction de la dose de coagulant mettant en évidence surtout la contribution de la minéralisation globale, notamment le calcium sur l'élimination.

Toutefois, l'influence reste très limitée et ce probablement à cause de l'intervention d'ions inhibiteurs tels que les chlorures, les sulfates et les bicarbonates.

#### 4 CONCLUSION

L'objectif de notre étude était d'observer les effets de la minéralisation d'une eau sur la floculation de la matière organique. Les composés organiques testés ont été d'une part les SH représentatifs de la charge organique naturelle d'une eau de surface. D'autre part, l'aniline a été également testée et peut être représentative des substances organiques non humiques et des composés à faible masse moléculaire.

Les essais conduits sur des SH en eau distillée ont ainsi confirmé divers travaux antérieurs et ont montré que la floculation au sulfate d'aluminium pouvait aboutir à d'excellents rendements d'élimination de ces substances.

Les sels constitutifs de la dureté peuvent notablement améliorer ces rendements à condition que l'anion associé au calcium ou au magnésium ne soit pas très inhibiteur de la réaction.

Quant à l'aniline, elle présente un comportement différent de celui des substances humiques et qui peut être attribué d'une part à sa forme dissoute et de faible taille moléculaire et d'autre part à sa structure chimique. Comparée à d'autres composés simples tels que le phénol ou le résorcinol, l'aniline présente des rendements d'élimination non négligeables, plus importants à des pH très acides, en eau distillée.

Cependant, l'ajout de sels minéraux n'affecte que peu la réaction et peut même détériorer les rendements pour les fortes doses de sels.

De la même manière qu'en eau distillée, des essais de floculation des composés organiques testés ont été réalisés dans des milieux de minéralisation plus variée. Dans le cas des SH, les rendements d'élimination restent très élevés bien que les mécanismes de floculation soient différents de ceux en eau distillée. Par contre, l'aniline semble moins bien éliminée en présence d'un milieu de dilution de minéralisation variable et notamment en présence d'une dureté considérable.

Nos essais ont mis en évidence la complexité des mécanismes mis en jeu lorsqu'on doit prendre en compte les différentes interactions pouvant survenir aussi bien entre les diverses espèces hydrolysées de l'aluminium et les constituants minéraux et organiques de l'eau ainsi que les interactions matière organique/éléments minéraux, de même que les interactions phase dispersée/phase dissoute.

Différents phénomènes peuvent se produire soit simultanément, soit compétitivement et pourront englober plusieurs types de réactions de complexation, de précipitation ou d'adsorption entre les différentes entités.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. 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 d'état. Université de Tizi-Ouzou.
- [2]. Achour S., Guesbaya N. (2005). Coagulation – floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, 4, 153-168.
- [3]. Afoufou F. (2002). Incidence de traitements d'oxydation sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par coagulation-floculation, thèse de Magister en Hydraulique. ENSH, Blida.
- [4]. Bernhardt H., Hoyer O., Lusse B., (1986). The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter, Z. Wasser. Abwasser. Forsch, 19, 219-228.
- [5]. Franceschi M., Girou A., Puech-costes E. (2002). Optimization of the coagulation-flocculation process of raw water by optimal design method, Wat. Res., 36, 3561-3572.
- [6]. Guesbaya N., Achour S. (1998). Influence de la minéralisation sur le pourcentage d'élimination des SH par floculation, 3ème Séminaire National sur l'hydraulique, Biskra.
- [7]. Jekel M.R. (1986). Interactions of humic acids and aluminium salts in the flocculation process. Wat. Res. 20, 12, 1535-1542.
- [8]. Lefebvre E., Legube B. (1993). Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phénols en solution aqueuse, Wat.Res., 27, 3, 433-447.
- [9]. Legube B., Xiong F., Croue J.P., Doré M. (1990). Étude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises. Rev. Sciences de l'eau. 3, 399-424.
- [10]. Letterman R.D., Tabatabaie M., Ames R.S.Jr (1979). The effect of bicarbonate ion concentration on flocculation with Al sulfate, J. Am. Water Wks. Ass., 71, 8, 467-472.
- [11]. Letterman R.D., Vanerbrook S.G. (1983). Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III) signification of sulfate ion and pH. Wat. Res, 17, 195-204.
- [12]. Rodier J. (1996). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed.Dunod, Paris.
- [13]. Wais-Mossa M.T., Mazet M. (1991). Influence des sels minéraux sur l'adsorption des acides humiques sur floccs d'hydroxydes de fer préformés, Environ. Technol., 12, 725-730.