

Traitement des Eaux Usées d'Extraction Minière par Coagulation-Floculation avec le Sulfate d'Alumine et l'Opuntia Ficus Indica

Marie Hanitriniaina RATSIMBA¹, Laza Ndraibe RAZAFINIMA RATARAZO², Rijalalaina RAKOTOSAONA³

¹Equipe d'accueil Ingénierie des Matériaux et des Matières Premières
Ecole Doctorale Sciences et Techniques de l'Ingénierie et de l'Innovation
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo
BP 1500, Antananarivo, Madagascar
ratsimbamarieh@gmail.com

²Mention Génie des Procédés Chimiques et Industriels
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo
BP 1500, Antananarivo, Madagascar
lazandraibe@yahoo.fr

³Equipe d'accueil Ingénierie des Matériaux et des Matières Premières
Ecole Doctorale Sciences et Techniques de l'Ingénierie et de l'Innovation
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo
BP 1500, Antananarivo, Madagascar
rijalalaina.rakoto@gmail.com



Résumé — Les problèmes environnementaux engendrés par les eaux usées préoccupent les industries d'extraction minières de Madagascar. La méthode de décantations successives dans différents bassins qu'elles appliquent actuellement ne donne pas de résultats satisfaisants. La présente recherche se donne pour objectif de traiter les effluents des industries d'extraction minière d'une autre manière en appliquant la méthode de coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine et un biofloculant : l'Opuntia Ficus Indica (OFI) qui est facile à cultiver et à trouver à Madagascar. Deux séries de traitement ont été faites : coagulation-floculation utilisant seulement le sulfate d'alumine, puis coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine et le mucilage du biofloculant afin de mettre en évidence l'efficacité de ce dernier. Les résultats ont montré que l'utilisation du mucilage d'OFI lors du traitement des eaux usées d'extraction minière permet d'améliorer les caractéristiques des eaux traitées. Les paramètres étudiés sont surtout la turbidité, le taux des matières en suspension et le taux des métaux lourds contenus dans les eaux. Les doses optimales de 160 mg/l de sulfate d'alumine et 1,75 ml de mucilage d'OFI par litre d'eau à traiter ont permis d'abattre la turbidité et les matières en suspension jusqu'à 97 %, tandis que l'élimination des métaux lourds varie de 20% à 80 % ; les plus éliminés étant le fer et le cuivre et les moins éliminés sont le cadmium et le plomb. Ces abattements pourraient-être améliorés en optimisant les paramètres de traitement tels que le pH, la température et le temps de contact avec les réactifs. L'utilisation de l'OFI seule, sans le sulfate d'alumine, serait intéressante pour la suite de l'étude.

Mots-clés—Eaux Usées Minières ; Coagulation-Floculation ; Sulfate D'alumine ; Opuntia Ficus Indica ; Métaux Lourds ; Turbidité

Abstract — The environmental problems caused by wastewater are important to the mining industries in Madagascar. The method of successive settling in different basins that they currently apply does not give good results. The present research aims to treat the effluents of the mining industries in another way by applying the coagulation-flocculation method with alumina sulfate and a bioflocculant: *Opuntia Ficus Indica* (OFI) which is easy to cultivate and find in Madagascar. Two series of treatments were done : coagulation-flocculation using only alumina sulfate, then coagulation-flocculation with alumina sulfate and bioflocculant mucilage in order to highlight the effectiveness of the latter. The results showed that the use of OFI mucilage in the treatment of mining wastewater improves the characteristics of the treated water. The parameters studied were mainly turbidity, suspended solids and heavy metals content in the water. The optimal doses of 160 mg/l of alumina sulphate and 1,75 ml of OFI mucilage per liter of water to be treated allowed the reduction of turbidity and suspended solids up to 97%, while the elimination of heavy metals varies from 20% to 80%; the most eliminated being iron and copper and the least eliminated being cadmium and lead. These abatements could be improved by optimizing treatment parameters such as pH, temperature and contact time with reagents. The use of OFI alone, without the alumina sulfate, would be interesting for the continuation of the study.

Key-words : Mining Wastewater, Coagulation-Flocculation, Aluminium Sulphate, *Opuntia Ficus Indica*, Heavy Metals, Turbidity.

I. INTRODUCTION

Madagascar dispose de plusieurs gisements miniers (graphite, chromite, quartz, mica, charbon, fer, ilménite, nickel, etc,...) qui présentent des potentiels économiques élevés. Leur exploitation avec des grands projets est en hausse depuis 2009. En 2019, par exemple, les secteurs minier et pétrolier ont contribué à 4,86% du PIB [1]. Toutefois, ces exploitations minières utilisent jusqu'à 90 % d'eau dans leurs procédés, et le traitement actuel de des eaux usées produites n'est pas encore efficace ni en temps ni en qualité d'eaux traitées [2]. Or, ce type d'eaux usées est très toxique pour l'environnement et pour la santé car elles contiennent des métaux lourds [3]. En outre, Madagascar est très riche en cactus, plusieurs variétés y existent, dont l'*Opuntia ficus indica* (OFI). Cette plante est très répandue au Sud de Madagascar, grâce au climat chaud et à son étonnante faculté d'adaptation [4]. Dans ces contextes, la présente étude a pour objectif global de proposer un autre traitement que celui des décantations successives appliquées actuellement, pour les eaux usées d'extraction minière de Madagascar : le traitement par coagulation-floculation en utilisant le sulfate d'alumine (SA) comme coagulant et l'OFI comme floculant. Son objectif spécifique est de valoriser l'OFI dans le traitement de ces eaux usées qui sont riches en métaux, en particulier les métaux lourds. En effet, plusieurs études ont démontré que l'OFI peut être utilisé dans le traitement des eaux comme floculant naturel et il est très efficace pour éliminer les métaux lourds dans les eaux usées [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]. L'OFI peut être utilisé sous différentes formes : poudre séchée, mucilage [5], [12]. Pour cette étude, nous allons utiliser le mucilage d'OFI. Parmi les différents paramètres physico-chimiques des eaux usées d'extraction minière, nous avons choisi d'étudier particulièrement l'évolution de la turbidité, des taux des matières en suspension (MES) ainsi que des métaux après la coagulation-floculation.

II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Eaux usées à traiter

Les eaux usées de cette étude proviennent des bassins d'exploitation minière des sables minéraux dans la région de Fort – Dauphin au Sud de Madagascar. L'exploitation minière est réalisée par procédé de dragage en continu. Un bassin artificiel, appelé bassin d'extraction est creusé sur le gisement. Ce bassin est rempli d'eau et l'unité de première séparation (usine flottante) reliée à une drague y flottera. L'ensemble du système se déplacera lentement, selon un circuit prédéterminé. Les sables y subiront une première étape de séparation à l'aide de nombreuses spirales. Cette séparation initiale est basée sur la différence de densité des divers minéraux. A la fin de ce premier procédé, les particules lourdes sont séparées des particules légères composées de silice. Ces dernières sont retournées immédiatement sur le gisement en arrière de l'usine flottante. Les concentrés de sables lourds résultant de cette première étape seront acheminés, vers l'usine de séparation des minéraux, pour les étapes finales de séparation. Le procédé consiste en une série de séparations physiques réalisées à l'aide de spirales, et de séparateurs électrostatiques et magnétiques. Comme tout effluent d'industrie minière, ces eaux usées contiennent beaucoup de métaux lourds.

Au cours de cette étude, cinq échantillons ont été pris :

- Ech 1 : échantillon prélevé au moment de l'arrêt du procédé d'extraction

- Ech 2 : échantillon prélevé en pleine activité.
- Ech 3 : échantillon prélevé au moment de l'arrêt du procédé d'extraction
- Ech 4 : échantillon prélevé en pleine activité.
- Ech 5 : échantillon prélevé au moment de l'arrêt du procédé d'extraction

2.2 Réactifs de traitement

2.2.1 Sulfate d'alumine

Au cours de cette étude, le sulfate d'alumine est utilisé comme coagulant. C'est un sel hydraté de formule chimique $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, sous forme solide, à 15-17 % équivalent en Al_2O_3 . Grâce à la charge Al^{3+} , il permet la déstabilisation des particules colloïdales, chargées négativement, contenues dans les eaux usées, en annulant les forces répulsives entre les particules. Pour nos essais, il est mis en solution dans de l'eau distillée pour avoir une solution mère de concentration 10 g/l.

2.2.2 *Opuntia ficus indica*

L'*Opuntia ficus indica* est une espèce de cactus introduite à Madagascar en 1953. Il est aussi connu sous le nom de figuier de barbarie, appartient au dernier sous genre de l'*Opuntia*, dans la famille des cactacées ou cactées, classe des angiospermes, dicotylédones, polypétales. Les raquettes du figuier de barbarie utilisées au cours de cette étude ont été prélevées dans un champ situé au Sud de Madagascar, à Tanambao, commune rurale de Fort Dauphin.

Au cours de cette étude, c'est le mucilage extrait des cladodes de l'OFI qui est utilisé. Les épines sont d'abord enlevées avec une pince, puis les cladodes frais sont lavés et rincés avec de l'eau distillée et découpés en morceaux. Ces morceaux sont ensuite introduits dans un appareil extracteur de jus pour avoir le mucilage. Après, le mucilage obtenu est filtré sur un tamis de 500 μm et est dilué avec l'eau distillée à 10 % en volume. Le floculant naturel est ainsi prêt après homogénéisation de cette solution.

Les principales caractéristiques de ce mucilage d'OFI sont analysées : son pH, sa conductivité et sa teneur en eau. En tant que floculant, il facilite l'agglomération des particules déchargées qui vont former des précipités appelés « floccs ».



Fig. 1. Figuier de barbarie ou *Opuntia Ficus Indica*

2.3 Essais de coagulation-floculation

Le procédé de coagulation-floculation est un traitement primaire qui permet de débarrasser les eaux usées de ces impuretés. Son objectif est de clarifier l'eau en s'attaquant aux colloïdes. Il comporte deux étapes :

- la coagulation : déstabilisation des particules, par action des réactifs chimiques qui annulent les forces répulsives ou agissent sur l'hydrophilie des particules colloïdales
- la floculation : agglomération des colloïdes « déchargés » par suite de contacts entre les particules, favorisés par un processus mécanique

Au cours de cette étude, pour traiter les eaux usées d'extraction minière, nous avons utilisé le sulfate d'alumine comme coagulant et l'*Opuntia Ficus indica* (OFI) comme floculant naturel. Pour mettre en évidence l'efficacité de l'OFI, deux séries de traitements ont été faites.

2.3.1 Première série de traitement

Cette première série de traitement a pour objectifs de déterminer le taux optimal de coagulant $Al_2(SO_4)_3, 14H_2O$ à utiliser ainsi que le pH optimal de traitement

Les étapes de traitement sont les suivantes pour la détermination du taux optimal de sulfate d'alumine :

- Mise en éprouvettes des échantillons d'eau à traiter de volume 1000 ml chacun
- Ajout de doses croissantes de sulfate d'alumine dans les éprouvettes : 0 à 200 mg/l
- Agitation rapide de l'ordre de 80 tr/mn pendant deux minutes (mn) pour chaque mélange
- Décantation en piston pendant deux heures
- Aspiration de la partie claire de chaque éprouvette pour les analyses physico-chimiques

Pour la détermination du pH optimal de traitement, avant l'ajout de doses croissantes de sulfate d'alumine, quelques gouttes d'acide nitrique ou de soude ont été versées dans chaque éprouvette afin de varier le pH.

Les valeurs optimales de taux et de pH de traitement sont déduites à partir des mesures des taux des MES et des turbidités des eaux traitées.

2.3.2 Deuxième série de traitement

Comme dans certaines études antérieures où le coagulant chimique et le biofloculant ont été utilisés simultanément, le sulfate d'alumine et l'*Opuntia Ficus indica* ont été aussi utilisés simultanément dans cette deuxième série de traitement [12]. L'objectif de ces essais est d'étudier l'efficacité du mucilage d'OFI dans l'élimination de la turbidité, des MES et surtout des métaux lourds contenus dans les eaux usées d'exploitation minière

Les étapes de traitement sont les suivantes :

- Ajustement du pH des échantillons à traiter au pH optimal
- Mise en éprouvettes des échantillons d'eau à traiter, de volume 900 ml chacun
- Ajout de la dose optimale du coagulant $Al_2(SO_4)_3, 14H_2O$, déterminée précédemment, dans chaque éprouvette
- Agitation rapide de l'ordre de 80 tr/mn pendant deux minutes (mn) pour chaque mélange
- Ajout de doses croissantes du floculant *Opuntia Ficus indica* dans les éprouvettes
- Ajustement du volume de chaque échantillon à 1000 ml
- Agitation rapide de l'ordre de 80 tr/mn pendant trois minutes (mn) pour chaque mélange

2.4 Analyse des eaux

Les eaux usées sont analysées avant et après les traitements. Au cours de cette étude, nous avons choisi d'étudier la température, le pH, la conductivité, la salinité et la turbidité qui sont les paramètres essentiels en coagulation-floculation et aussi les métaux lourds qui caractérisent les eaux usées d'extraction minière. Elles sont analysées avant et après les essais de traitement. La température, le pH, la conductivité et la salinité sont mesurés avec l'appareil multiparamètre YSI556. Le turbidimètre TURBI QUANT 1100 IR a été utilisé pour déterminer la turbidité de l'eau. La méthode de filtration sur membrane est appliquée pour avoir le taux de matières en suspension (MES) dans les échantillons d'eaux analysées. La spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a été utilisée pour déterminer les concentrations des différents métaux lourds contenus dans les échantillons.

III. RESULTATS

3.1 Caractéristiques physico-chimiques du mucilage de l'Opuntia Ficus indica

Les différentes mesures effectuées ont donné les valeurs des paramètres physiques suivants : pH variant de 6,25 à 6,31, conductivité de 12,22 à 12,32 $\mu\text{S/cm}$ avec une salinité de 7,01 à 7,06 mg/l pour le mucilage préparé.

Comme toutes les autres plantes, les teneurs des différents composants chimiques des cladodes et du mucilage qu'ils contiennent, dépendent de la croissance de la plante. Les mucilages sont des composés polymériques d'origine glucidique naturelle à structure fortement ramifiée. Ce sont des polysaccharides à poids moléculaire élevé [13]. Les mucilages contiennent différents sucres et acides tel que l'acide galacturonique (8–12,7 %) qui est le composé le plus actif en coagulation-floculation, L-arabinose (24,6–42 %), le D-xylose (22–22,2 %), le D-galactose (21–40,1 %) et le L-rhamnose (7–13,1 %) du xylose mais aussi des sels minéraux comme le calcium et le potassium sont tous trouvés dans le mucilage d'Opuntia ficus-indica (de Cortázar, 1992). (Miller et al. 2008) [14].

3.2 Analyse des eaux usées d'extraction minière

Le tableau ci-dessous (tableau 1) donne les résultats d'analyse des eaux usées d'extraction minière

Cette température de l'eau du bassin minier s'explique par la température météorologique de la région. En effet, selon les données météorologiques les températures annuelles varient de 19 à 30°C avec une moyenne d'environ 24°C dans la région de Fort-Dauphin.

Ces pH acides proviennent de l'acidité des eaux des rivières dans la région de Fort-Dauphin utilisées pour l'extraction des minerais. L'analyse des données de suivi des eaux de surface de Madagascar montre que ces eaux des rivières ont des pH naturellement acides entre 6,27 à 5,3 avec une salinité moyenne est de 0,3 mg/l à 0,7 g/l. Ce qui explique aussi les salinités des eaux usées

Les turbidités des eaux usées sont fortement liées aux activités de l'industrie. Les échantillons d'eaux usées ayant des faibles turbidités ont été prélevés juste à l'arrêt de la production tandis que les turbidités élevées correspondent aux échantillons prélevés au redémarrage des unités de production.

TABLE I. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX USEES D'EXTRACTION MINIERE

N° Echantillon	T°C	pH	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	Salinité (mg/L)	Turbidité (NTU)	MES (mg/L)
Ech 1	24,8	4,42	844	0,59	39,6	64,4
Ech 2	25,9	3,64	773	0,38	167	140,63
Ech 3	24,3	4,01	916	0,45	38,8	68,6
Ech 4	24,6	4,68	947	0,47	111,5	123,57
Ech 5	22	4,4	-	-	32,8	65,7

Les concentrations des différents métaux lourds des échantillons sont données dans le tableau suivant (tableau 2).

TABLE II. CONCENTRATIONS EN METAUX DES EAUX USEES D'EXTRACTION MINIERE

Eléments et longueur d'onde de lecture (nm)	Ni 216.555	Fe 259.940	Pb 220.353	Cu 324.754	Cd 228.802	Mn 293.93	Se 196.026	Al 396.152	Mg 285.213
Limite détection (mg/l)	< 0,007	< 0,009	< 0,008	< 0,008	< 0,001	< 0,002	< 0,037	< 0,027	< 0,002
Ech 1	0,150	0,588	0,152	0,075	0,023	0,257	0,360	5,985	18,185
Ech 2	0,138	0,404	0,146	0,069	0,021	0,244	0,323	9,506	18,338
Ech 3	0,130	0,291	0,127	0,076	0,023	0,219	0,338	2,693	16,509
Ech 4	0,162	1,318	0,227	0,142	0,042	0,261	0,637	5,938	22,204
Ech 5	0,135	0,396	0,148	0,068	0,021	0,229	0,354	5,161	17,483
Norme malgache	2,00	10,00	0,20	-	0,002	5,00	0,02	5,00	-

Les concentrations en métaux des échantillons sont élevées car le pH faiblement acide de l'eau favorise la solubilité des oxydes métalliques contenus dans les sables minéralisés.

Pour ces eaux usées d'extraction minière, les concentrations en Cd, Se et Al dépassent les normes malgaches.

3.3 Taux optimal du coagulant sulfate d'alumine

La première série de traitement avait pour objectifs de déterminer le taux optimal de coagulant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ à utiliser ainsi que le pH optimal de traitement.

Le tableau suivant (tableau 3) donne les valeurs de la turbidité et du taux des MES pour chaque échantillon traité en variant les concentrations du coagulant chimique qui est le sulfate d'alumine.

Plus la concentration en sulfate d'alumine augmente, la turbidité et le taux des MES diminuent, jusqu'à atteindre une valeur minimale. En effet, les ions Al^{3+} du coagulant déstabilisent les colloïdes chargés négativement présents dans l'eau à traiter, en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion entre colloïdes. La peptisation se produit en raison de l'adsorption de cations dans l'électrolyte. Les particules s'agglomèrent car la force de répulsion devient nulle. Elles forment des floes qui se décantent facilement et la turbidité et le taux des MES de l'eau décantée s'améliorent.

Pour tous les échantillons, avec 160mg/l de sulfate d'alumine, la turbidité et le taux des MES atteignent les valeurs minimales. Les cations apportés par le coagulant ont englobé presque la totalité des suspensions colloïdales dans le liquide entraînant une meilleure clarté de l'eau. On peut donc dire que la concentration optimale en sulfate d'aluminium est 160 mg/l.

Au-delà de 160 mg/l, la turbidité et le taux des MES augmentent avec la concentration du coagulant. La surdose en coagulant provoque la restabilisation des particules colloïdales. Ainsi la disponibilité des sites des colloïdes diminue et empêche la formation des ponts inter particulaires. L'eau est donc très chargée en coagulant avec une mauvaise clarification. Les courbes de turbidité et de MES en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium montrent ces phénomènes (Fig. 2)

TABLE III. VALEURS DES TURBIDITES ET DES TAUX DE MES DES EAUX TRAITEES EN VARIANT LE TAUX DE SULFATE D'ALUMINE

	N° Essais	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	Norme malgache
Echantillons	$Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)	0	130	145	150	155	160	165	175	200	
Ech 1	Turbidité (NTU)	39,6	24,2	22	19,8	17,6	17,4	22	26,4	28,6	25
	MES (mg/L)	64,4	41,4	34,5	29,6	27,8	27,2	28,9	34,5	36,8	60
Ech 2	Turbidité (NTU)	167	136	125,6	94,3	73,87	63,44	84,7	116	136,5	25
	MES (mg/L)	140,63	117,2	85,9	79,7	68,13	53,32	79,76	109,38	132,82	60
Ech 3	Turbidité (NTU)	38,8	34,92	31,04	25,22	21,34	19,4	23,28	29,1	31,04	25
	MES (mg/L)	68,6	53,04	49,92	40,56	34,32	34,3	34,34	53,04	53,06	60

Ech 4	Turbidité (NTU)	111,5	92,3	80,2	62,3	47,2	45	49,2	65,5	98,3	25
	MES (mg/L)	123,57	101,6	95,1	74,21	57,37	49,11	60,1	73,23	107,93	60

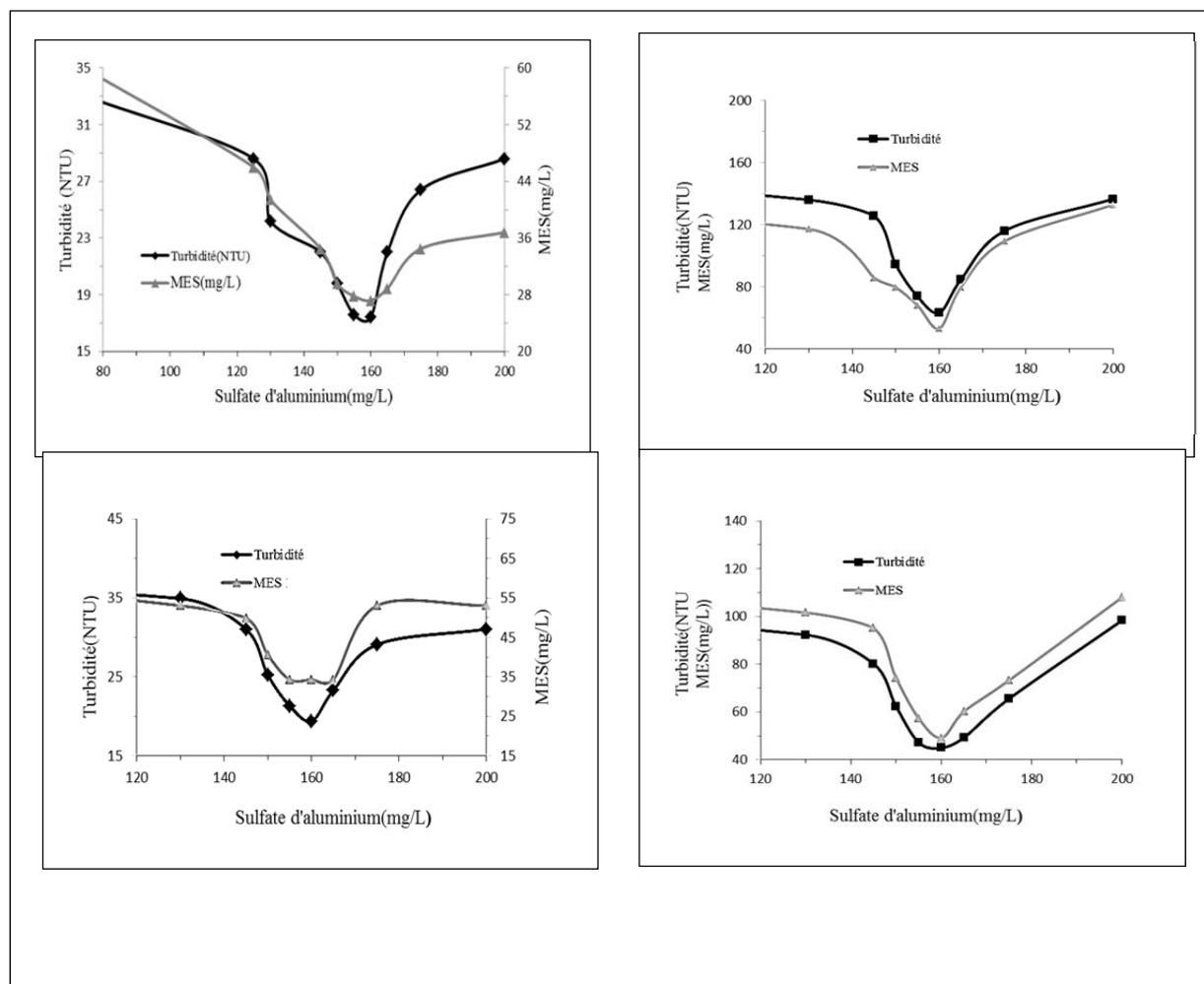


Fig. 2. Variations de la turbidité et du taux des MES des échantillons en fonction de la concentration du sulfate d'alumine

Le tableau suivant (tableau 4) résume les valeurs optimales de la turbidité et du taux des MES, correspondantes au taux de 160 mg/l de sulfate d'alumine

TABLE IV. VALEURS DES TURBIDITES ET DU TAUX DES MES DES EAUX TRAITEES AVEC 160 MG/L DE SULFATE D'ALUMINE (SA)

	Turbidité (NTU)		MES (mg/l)	
	Eaux usées brutes	Eau traitée avec 160 mg/l de SA	Eaux usées brutes	Eau traitée avec 160 mg/l de SA
Ech 1	39,6	17,4	64,4	27,2
Ech 2	167	63,44	140,63	53,32
Ech 3	38,8	19,4	68,6	34,3
Ech 4	111,5	45	123,57	49,11
Ech 5	32,8	15,4	65,7	24,8

Les calculs des abattements (tableau 5) montrent que la turbidité et les taux des MES sont éliminés à moitié en moyenne avec ce taux de 160mg/l de sulfate d'alumine.

TABLE V. ABATTEMENTS DES TURBIDITES ET DES TAUX DE MES APRES COAGULATION AVEC 160 MG/L DE SULFATE D'ALUMINE

	Abattements (%)	
	Turbidité	MES
Ech 1	56,06	57,76
Ech 2	62,01	62,08
Ech 3	50,00	50,00
Ech 4	59,64	60,26
Ech 5	53,05	62,25

3.4 pH optimal pour les essais de coagulation avec le sulfate d'alumine

Pour cette détermination du pH optimal, la concentration du sulfate d'alumine est fixée à 160 mg/l et nous avons varié le pH, en ajoutant de l'acide nitrique HNO₃ ou de la soude NaOH.. L'échantillon utilisé est Ech 5 : échantillon prélevé au moment de l'arrêt du procédé d'extraction dont la turbidité initiale est 32,8NTU et 35,7mg/l pour le taux initial de MES et le pH est 4,4.

Le tableau suivant (tableau 6) montre la variation des turbidités et des taux de MES en fonction des pH

Avec le même taux de coagulant, la turbidité et le taux de MES diminuent progressivement quand le pH augmente jusqu'à pH=6 où ils atteignent les valeurs minimales. Ceci s'explique par la forte interaction entre les formes hydrolysées de l'aluminium et les matières en suspension. Dans les procédés classiques de traitement d'eau, ce sont les précipités complexes d'Al(OH)₃ qui assurent la coalescence des colloïdes déstabilisés. Ces précipités sont amphotères et tendent à se dissoudre lorsque le pH croît au-dessus ou décroît au-dessous du pH correspondant au minimum de solubilité. La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée Al(OH)₃. Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2. Ces essais confirment que pour un pH compris entre 5 et 6, les espèces Al₂(OH)₂⁴⁺ et Al(OH)₅²⁻ dominant et dans la gamme comprise entre 5,2 et 8,8 la forme insoluble Al(OH)₃ est prédominante. Ils ont donné la preuve que le sulfate d'aluminium avait la meilleure performance de la coagulation dans la gamme de pH de 5,5 à 6,5. Pour des pH acides, inférieurs à 4, la spéciation dominante de l'aluminium correspond à son seul état d'oxydation Al³⁺, généralement sous forme de complexe hydrate Al(H₂O)₆³⁺.

Au-delà, d'un pH=9, l'eau ne décante plus car la charge négative des colloïdes a augmenté avec la présence de l'espèce soluble Al(OH)₄⁻. Cette espèce est dominante à un pH=9 et c'est la seule espèce présente, au pH supérieur à 10.

Pour cette étude de traitement des eaux usées de bassin minier, le pH optimal est alors égal à 6.

Le tableau 7 nous montre que l'ajustement du pH de traitement à 6 permet d'améliorer la turbidité et le taux de MES de l'eau traitée. La turbidité de l'eau traitée est éliminée jusqu'à 58,84 % tandis que le taux d'élimination de MES atteint les 81,89 %.

TABLE VI. VALEURS DES TURBIDITES ET DES TAUX DES MES DES EAUX TRAITEES AVEC 160 MG/L DE SULFATE D'ALUMINE, EN FONCTION DU PH DE TRAITEMENT

N° essai	E 10	E 11	E 12	E 13	E 14	E 15	E 16	E 17
pH	4,4	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8
Turbidité (NTU)	15,4	14,8	16,3	13,5	18,5	24,5	30,7	38,4
MES (mg/l)	24,8	10,1	9,6	11,9	15,2	18	19,4	29,5

TABLE VII. ABATTEMENTS DES TURBIDITES ET DES TAUX DES MES APRES COAGULATION AVEC 160 MG/L DE SULFATE D'ALUMINE, ET PH = 6

	Abattements de la turbidité (%)		Abattements de MES (%)	
	pH = 4,4	pH = 6	pH = 4,4	pH = 6
Ech 5	53,05	58,84	62,25	81,89

3.5 Taux optimal d'utilisation de l'Opuntia Ficus indica

Pour cette détermination, le coagulant sulfate d'alumine et le floculant *Opuntia Ficus indica* ont été utilisés simultanément. L'échantillon traité est Ech 4, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1 précédemment : 111, 5 NTU pour la turbidité et 123,57 mg/l pour le taux des MES, pH = 4,68. Les conditions de traitement appliquées sont celles qui sont optimales déterminées lors de la première série de traitement : 160 mg/l de sulfate d'alumine et pH= 6. La quantité de l'*Opuntia Ficus indica* versée dans chaque échantillon est variée afin de déterminer la valeur optimale (tableau 8).

TABLE VIII. VALEURS DES TURBIDITES ET DE TAUX DES MES EN FONCTION DE LA QUANTITE D'OPUNTIA FICUS INDICA VERSEE

N° essais	E 18	E19	E 20	E 21	E 22	E 23	E 24	E 25	E 26	E 27	E 28	Normes
Quantité d'OFI par litre d'eau (ml)	0	0,25	0,5	1	1,25	1,5	1,75	2	3	4	5	
Turbidité (NTU)	38,92	28,9	21,79	5,92	4,31	2,73	2,68	4,36	16,9	26,1	35,42	25
MES (mg/L)	49,13	36,73	25,46	7,73	5,47	3,54	3,53	6,34	21,33	37,56	50,78	60
pH après traitement	5,39	5,25	5,29	5,28	5,22	5,07	5,07	5,03	5,03	4,99	4,77	6,0-9,0

Après ajustement du pH de l'échantillon à 6 et ajout du sulfate d'alumine à 160mg/l, la turbidité et le taux des MES sont 38,92 NTU et 49,13mg/l, sans ajout du floculant. Le pH après coagulation est 5,39.

D'après ce tableau 8, au fur et mesure que la quantité d'OFI versée dans l'échantillon augmente, la turbidité et le taux des MES s'améliorent jusqu'à atteindre les valeurs minimales correspondantes à l'ajout de 1,75 ml d'OFI : 2,68 NTU pour la turbidité et 3,53 mg/l pour le taux des MES (Fig. 2). Cette dose de 1,75 ml d'OFI pour un litre d'eau à traiter est alors le taux optimal d'utilisation de ce floculant naturel OFI. En effet, les micro-flocs formés par agglomération des particules préalablement déchargées suite à l'action du coagulant minéral ajouté, sont renforcés par les macromolécules contenant dans le biofloculant OFI ajouté. Le mucilage OFI contient des molécules de longue chaîne qui contiennent des groupes chimiques pouvant adsorber des particules colloïdales à une de ses extrémités. Ce sont surtout les molécules d'acide galacturonique, qui ont une activité coagulante élevée et viennent ensuite les molécules L-arabinose, D-galactose, L-rhamnose et xylose, [15]. L'acide galacturonique interagit avec les polluants anioniques ou cationiques par le biais de sa longue chaîne anionique. Les radicaux carboxyle (-COOH), carbonyle (-C = O) et hydroxyle (-OH) permettent l'élimination des polluants anioniques ou cationiques [10], [16]. Le phénomène de pontage a lieu entre les particules colloïdales et les molécules contenues dans le mucilage d'OFI. Les polymères dans l'OFI agissent comme des ponts donnant lieu à des complexes particule-polymère-particule, appelé floccs [17]. Au-delà de la dose de 1,75 ml d'OFI, la turbidité et le taux des MES des eaux traitées augmentent. La dose de 1,75 ml d'OFI pour un litre d'eau à traiter est alors la valeur optimale d'utilisation d'OFI pour notre étude. Toute dose supérieure à 1,75 ml d'OFI entraîne un excès de polymères qui peut saturer les surfaces des particules colloïdales. Il ne reste plus des sites disponibles pour la formation des ponts de polymères et de floccs. Suite à l'excès de floculant, les sites libres de plusieurs molécules de polymères peuvent s'accrocher aussi à une même particule colloïdale et cela entrainera une restabilisation de la suspension.

Les courbes dans la figure ci-dessous (Fig. 3) montrent les variations de la turbidité et du taux des MES en fonction de la quantité d'OFI versée dans l'eau à traiter.

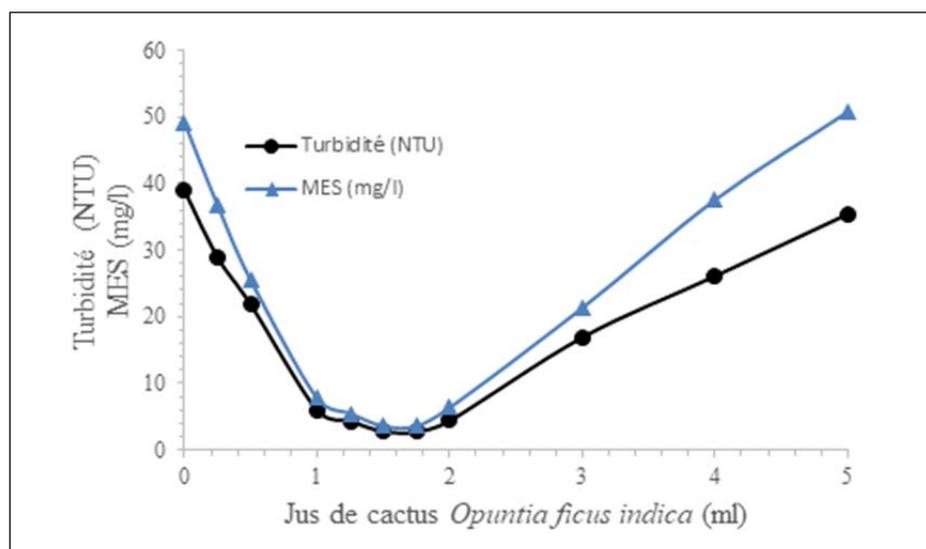


Fig. 3 Variation de la turbidité et du taux des MES en fonction de la quantité d'Opuntia ficus indica versée

Le tableau suivant (tableau 9) nous permet de comparer les valeurs des turbidités et des taux des MES des eaux usées brutes, de l'eau traitée avec le sulfate d'alumine (SA) seul et celle traitée simultanément avec le SA et l'OFI. La turbidité et le taux des MES sont nettement améliorés en utilisant l'OFI. Le tableau 10 montre les abattements obtenus. La turbidité et le taux des MES sont éliminés jusqu'à 97% en utilisant 1,75 ml d'OFI par litre d'eau à traiter. Ces abattements ne dépassent pas les 65% sans OFI.

TABLE IX. VALEURS DES TURBIDITES ET DES DES TAUX DES MES DES EAUX USEES BRUTES ET DES EAUX TRAITES AVEC ET SANS OFI

Paramètres	Turbidité (NTU)			MES (%)		
	Eaux usées brutes	Eau traitée avec 160 mg/l de SA, pH=6 et sans OFI	Eau traitée avec 160 mg/l de SA et pH=6 et 1,75 ml d'OFI pour 1 litre d'eau	Eaux usées brutes	Eau traitée avec 160 mg/l de SA et pH=6	Eau traitée avec 160 mg/l de SA et pH=6 et 1,75 ml d'OFI pour 1 litre d'eau
Ech 4	111,5	38,92	2,68	123,57	49,13	3,53

TABLE X. ABATTEMENTS DES TURBIDITES ET DES TAUX DES MES POUR LES EAUX TRAITES AVEC OU SANS OFI

Paramètres	Abattements de la turbidité (%)		Abattements de MES (%)	
	Eau traitée avec 160 mg/l de SA, pH=6 et sans OFI	Eau traitée avec 160 mg/l de SA, pH=6 et 1,75 ml d'OFI pour 1 litre d'eau	Eau traitée avec 160 mg/l de SA, pH=6 et sans OFI	Eau traitée avec 160 mg/l de SA, pH=6 et 1,75 ml d'OFI pour 1 litre d'eau
Ech 4	65,09	97,6	60,24	97,14

3.6 Effet du mucilage d'OFI sur les taux des métaux et métaux lourds

Le tableau suivant (tableau 11) permet de comparer les taux de métaux lourds contenus dans les eaux usées d'exploitation minière (Al, Cd, Fe, Ni, Pb, Mn, Se, Cu, Mg) avant et après la coagulation-floculation avec 160mg/l de sulfate d'alumine et une dose de 1,75 ml de mucilage d'OFI pour 1 litre d'eau à traiter et pH=6.

L'échantillon traité est Ech 4, dont les caractéristiques sont déjà dans les tableaux 1 et 2.

TABLE XI. ABATTEMENTS DES METAUX APRES TRAITEMENT PAR COAGULATION-FLOCULATION AVEC SA ET L'OFI

METAUX	Al	Cd	Fe	Ni	Pb	Mn	Se	Cu	Mg
Concentration en métaux de Ech 4 non traité (mg/l)	5,938	0,042	1,318	0,162	0,227	0,261	0,637	0,142	22,20
Concentration en métaux de Ech 4 après coagulation-floculation (mg/l)	1,697	0,033	0,162	0,069	0,186	0,146	0,363	0,029	7,92
Abattements (%)	71,4	21,4	87,7	57,4	18,1	44,1	43,0	79,6	64,3

Les eaux usées d'exploitation minière contiennent des cations métalliques dont les concentrations excèdent les valeurs admissibles indiquées dans la norme malgache sur les rejets d'effluent liquide. Ces concentrations en métaux décroissent après le traitement de coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine et le mucilage d'OFI. Ces éliminations des cations métalliques dans l'eau traitée peuvent s'expliquer par la formation de liaisons chimiques entre les cations métalliques et les molécules de l'OFI. Après déprotonation, des molécules contenues dans l'OFI réagissent comme des ligands et permettent la complexation des cations métalliques présents dans les eaux usées et des floes se forment. Les métaux n'ont pas les mêmes taux d'abattement car ils sont de tailles et de charges cationiques différentes. Dans le processus de complexation, plus un métal est grand et plus il a tendance à se coordonner avec des molécules neutres ou anioniques, ce qui favorise son élimination.

En d'autres termes, les interactions entre les charges négatives des groupes fonctionnels hydroxyle, carbonyle et carboxyle de l'OFI et les charges positives des métaux lourds entraînent une adsorption et une élimination des métaux lourds [5]

Les résultats d'analyse montrent aussi que le taux d'élimination n'est pas identique pour tous les métaux. Les Fe, Al, Cu, ont des abattements très élevés supérieurs à 70%. Les Cd et Pb ne sont éliminés qu'aux environs de 20%.

IV. DISCUSSION

Au cours de cette étude, pour traiter les eaux usées d'industrie minière, le sulfate d'alumine est utilisé comme coagulant et le mucilage d'OFI comme floculant. Comme dans les études antérieures comme celles de Bouatay et Mhenni, Das, Ojha et Mandal, cette utilisation simultanée de sulfate d'alumine et d'OFI permet d'améliorer le traitement [12], [18]. Pour notre cas, le sulfate d'alumine utilisé seul a permis d'abattre la turbidité de 65 % en moyenne mais en ajoutant le floculant OFI de 0,175 % (Volume/Volume) l'abattement de la turbidité atteint les 97 %.

Dans certaines études comme celles de Das, Ojha et Mandal, la concentration d'utilisation de l'OFI est de 5 à 10 %, voire jusqu'à 35%, mais pour notre étude, la concentration d'OFI n'a pas dépassé les 5%. La concentration optimale d'OFI est de 0,175 % en utilisant le sulfate d'alumine en même temps.

Au cours de cette étude, comme pour la plupart des recherches sur l'élimination des métaux dans les eaux usées, les métaux lourds n'ont pas les mêmes taux d'abattements. Notre taux d'élimination du fer (87,7%) est proche de celui obtenu par l'étude récente de Vargas et al. en 2022 : au voisinage de 90 % [5]. Comme dans l'étude de Nharingo et al. en 2015, le cuivre est éliminé à plus de 75% : 79,6 % pour notre cas [10]. Dans les résultats de Onditi et al., en 2016, les taux d'élimination du cadmium et du plomb sont aux alentours de 30% (33% pour Cd et 31% pour Pb) ; alors que ces taux sont aux environs 20% pour notre étude (21,4 % pour Cd et 18% pour Pb). Concernant le plomb, nous pouvons dire aussi que notre taux d'élimination est faible par rapport à certaines études, mais élevé par rapport aux autres études antérieures. Par exemple, notre traitement n'a pu éliminer que 18% du plomb alors que l'élimination était totale pour Nharingo et al. en 2015, 94% pour Miretzky en 2008, 31% pour Onditi et al. en 2016, mais aucune élimination pour Vargas en 2022 [5], [10], [19], [20].

Ces différences de résultats peuvent s'interpréter par les différences des conditions initiales et de traitement des eaux usées, des concentrations initiales et tailles des métaux, des pH initial et pH traitement, de la température de traitement, du temps de contact avec les réactifs de traitement [5], [10], [21]. En 2008, Miretzky a montré que la température est un paramètre important dans le processus de coagulation [20]. D'après plusieurs études antérieures, le pH de traitement doit être entre 5 et 7 pour éliminer au maximum les métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr, Zn [10], [19], [21]. Les études de Barka et al. en 2013 et Nharingo et al. en 2015 ont signalé que le temps de contact entre l'eau à traiter et le coagulant ou floculant, influence le taux d'élimination des métaux [10], [21].

V. CONCLUSION

Cette recherche avait pour objectifs d'améliorer la qualité des eaux usées d'extraction minière par coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine et le mucilage d'Opuntia Ficus India. Les essais ont montré que l'ajout de 1,75 ml d'OFI dans un litre d'eaux à traiter qui contenait déjà 160mg/l de sulfate d'alumine permet d'abattre la turbidité et les MES jusqu' à 97 % si cela n'était qu'aux alentours de 60 % avec le sulfate d'alumine utilisé seul. Avec ces doses optimales, et à pH =6, les taux d'élimination du Fe, du Cu et de l'Al dépassent les 70 %. Les Ni, Mn et Se sont presque réduits à moitié. Ce traitement n'était pas très efficace pour le Cd et le Pb car ces derniers ne sont éliminés qu'à 20%. Au vu des résultats des autres chercheurs, nous pouvons conclure que l'optimisation des autres paramètres de traitement, notamment le pH, devra faire l'objet des prochaines études pour améliorer ces abattements des métaux lourds. Dans cette étude, nous avons utilisé le coagulant chimique avec l'OFI qui un biofloculant mais l'utilisation de l'OFI uniquement serait intéressante pour les futures études car les bioflocualts sont de faible coût et n'ont pas d'effet négatif pour l'environnement. A part cette optimisation des conditions de traitement, d'autres perspectives de recherche comme la valorisation de ces déchets d'OFI en biogaz seraient envisageables pour contribuer aux recherches sur les énergies nouvelles qui préoccupent notre monde actuel.

REFERENCES

- [1] M. F. Andriamalala, V. Ratrimo, F. Ravokatra, M. G. Ravelontsalama, R. Randrianja, « Opportunités pour une forte croissance additionnelle a base de ressources minières abondantes : Les effets économiques du secteur minier à Madagascar », Revue Multidisciplinaire : Madamines, ISSN : 2220-0681, Juillet 2021.
- [2] L. N. R. Ratarazo, « Contribution à l'optimisation du traitement de l'eau du bassin minier de Rio Tinto QMM avec l'extrait du cactus *Opuntia ficus indica* », Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master, Titre : Ingénieur en Génie des Procédés Chimiques et Industriels, Génie des Procédés Chimiques et Industriels, Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo, 2016.
- [3] A. Abdallaoui, « Les métaux lourds dans l'environnement ». Édilivre, 2014.
- [4] M.Barthélemy, « Le cactus opuntia (raketa) dans l'océan Indien, des Mascareignes à Madagascar ». Revue Historique de l'océan Indien, Association historique internationale de l'Océan Indien, Dynamiques dans et entre les îles du Sud-Ouest de l'Océan Indien : XVIIe-XXe siècle, pp.88-101, hal-03412324, 2005
- [5] Vargas-Solano, S. V., Rodríguez-González, F., Martínez-Velarde, R., Morales-García, S. S., & Jonathan, M. P. « Removal of heavy metals present in water from the Yautepec River Morelos México, using *Opuntia ficus-indica* mucilage ». *Environmental Advances*, 7, 100160, 2022.
- [6] O.Bouaouine, I.Bourven, F.Khalil, P.Bressollier & M. Baudu, « Identification and role of *Opuntia ficus indica* constituents in the flocculation mechanism of colloidal solutions ». *Separation and Purification Technology*, 209, 892-899, 2019.
- [7] S. O. Deshmukh & M. N.Hedao, « Wastewater treatment using bio-coagulant as cactus opuntia ficus indica ». *Carbon*, 29(54.80), 53-30, 2019.
- [8] R. Rachdi, F. Srarfi, & N. S.Shimi, « Cactus *Opuntia* as natural flocculant for urban wastewater treatment ». *Water Science and Technology*, 76(7), 1875-1883, 2017.
- [9] T. Nharingo & M. Moyo, « Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters », a critical review. *Journal of Environmental Management*, 166, 55-72, 2016.
- [10] T. Nharingo, M. T. Zivurawa & U. Guyo, « Exploring the use of cactus *Opuntia ficus indica* in the biocoagulation–flocculation of Pb (II) ions from wastewaters ». *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(12), 3791-3802, 2015.
- [11] S. Vishali & R. Karthikeyan, « Cactus opuntia (ficus-indica): an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent ». *Desalination and Water Treatment*, 56(6), 1489-1497, 2015.
- [12] F. Bouatay & F. Mhenni, « Use of the cactus cladodes mucilage (*Opuntia Ficus Indica*) as an eco-friendly flocculants: process development and optimization using stastical analysis ». *International Journal of Environmental Research*, 8(4), 1295-1308, 2014.
- [13] S. Trachtenberg & A. M. Mayer, « Biophysical properties of *Opuntia ficus-indica* mucilage ». *Phytochemistry*, 21(12), 2835-2843, 1980.
- [14] V. G. de Cortázar & P. S. Nobel, « Biomass and fruit production for the prickly pear cactus, *Opuntia ficus-indica* ». *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 117(4), 558-562, 1992.

- [15] S. M. Miller, E. J. Fugate, V. O. Craver, J. A. Smith & J. B. Zimmerman, « Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment ». *Environmental science & technology*, 42(12), 4274-4279, 2008.
- [16] J. P. Theodoro, G. F. Lenz, R. F. Zara & R. Bergamasco, « Coagulants and natural polymers: perspectives for the treatment of water ». *Plastic and Polymer Technology*, 2(3), 55-62, 2013.
- [17] B. Bolto & J. Gregory, « Organic polyelectrolytes in water treatment ». *Water research*, 41(11), 2301-2324, 2007.
- [18] N. Das, N. Ojha & S. K. Mandal, « Wastewater treatment using plant-derived bioflocculants: green chemistry approach for safe environment ». *Water Science and Technology*, 83(8), 1797-1812, 2021.
- [19] M. Onditi, A. A. Adelodun, E. O. Changamu & J. C. Ngila, « Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from drinking water using polysaccharide extract isolated from cactus pads (*Opuntia ficus indica*) ». *Journal of Applied Polymer Science*, 133(38), 2016.
- [20] P. Miretzky, C. Munoz & A. Carrillo-Chávez, « Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*) ». *Bioresource technology*, 99(5), 1211-1217, 2008.
- [21] N. Barka, M. Abdennouri, M. El Makhfouk & S. Qourzal, « Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes ». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 144-149, 2013.