



## **INFLUENCE DE PARAMETRES REACTIONNELS SUR LA STOECHIMETRIE SULFATE D'ALUMINIUM/MATIÈRE ORGANIQUE NATURELLE EN EAU DISTILLEE**

**BACHA N., ACHOUR S.**

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface-  
LARHYSS, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie

bachanaima@yahoo.fr

### **RESUME**

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

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

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

### **INTRODUCTION**

Dans les eaux naturelles, la matière organique d'origine naturelle (MON) est représentée majoritairement par les substances humiques [Thurman et Malcom, 1983]. Une fraction de ces substances est constituée par l'acide humique qui est

un composé polyaromatique et caractérisé par la présence de fonctions hydroxyles et carboxyles sur le cycle.

La coagulation-floculation présente un intérêt qui va au-delà de la simple clarification d'une eau puisqu'elle peut éliminer, si elle est optimisée, un pourcentage important de la matière organique dissoute et rivaliser ainsi avec les traitements plus coûteux et de mise en œuvre plus complexe. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques. De plus, diverses études (Van Breemen et al., 1979; Croué, 1987; Van Benschoten et Edzwald, 1990; Achour et Guesbaya, 2005) ont visé l'élimination du matériel humique des eaux et ont mis en évidence que la coagulation-floculation est une réaction stœchiométrique.

Le coefficient stœchiométrique coagulant/matière/organique dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine de la substance humique.

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

## PROCEDURE EXPERIMENTALE

### Solutions et réactifs

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

**Tableau 1 :** Caractéristiques chimiques de l'acide humique étudié (Achour, 2001)

|   | <b>C</b> | <b>H</b> | <b>N</b> | <b>O</b> | <b>Na</b> |
|---|----------|----------|----------|----------|-----------|
| <b>Analyse élémentaire (%)</b>                      | 51,5     | 4,6      | 0,7      | 29,3     | 0,7       |
| <b>Fonctions carboxyles (meq.g<sup>-1</sup> SH)</b> |          |          | 3,4      |          |           |
| <b>Fonctions hydroxyles (meq.g<sup>-1</sup> SH)</b> |          |          | 0,8      |          |           |

L'eau distillée que nous avons utilisé, durant la période de nos essais, possède une conductivité voisine de 5 µs/cm et un pH variant entre 6,07 et 6,79. L'ajustement du pH des solutions est effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH. Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18 H<sub>2</sub>O) pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

## Description des essais de coagulation-floculation

Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits selon le protocole de « Jar-Test » sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fischer 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 (Rezég,2010).

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 (1à 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).

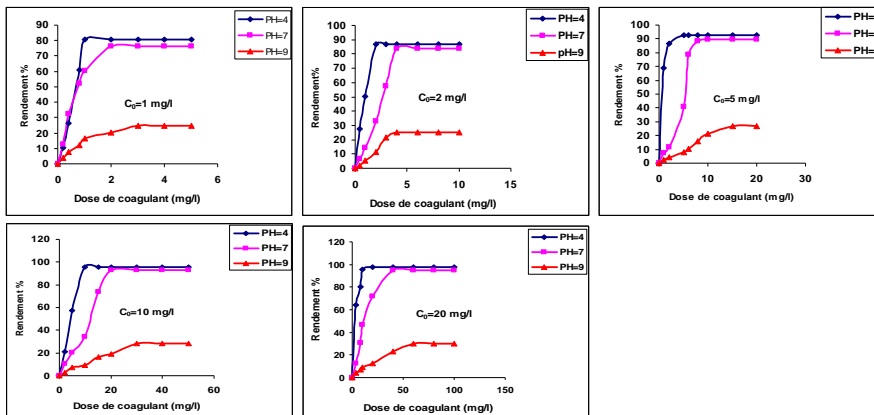
Le rendement d'élimination de l'acide humique est évalué par :

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

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

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Résultats des essais de floculation de l'acide humique pour des concentrations et des pH variables



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

A partir de la figure 1 nous pouvons faire les observations suivantes :

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

## Discussion des résultats

### *Mécanismes de floculation de l'acide humique pour différents pH*

L'élimination de l'acide humique par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium à pH= 4 et pH = 7 et pour toutes les concentrations testées (1 à 20) mg/l est très importante (Fig. 1). Elle peut être attribuable aux dimensions et poids molaires élevés des différentes fractions de ces substances (Achour et Guesbaya, 2005).

Toutefois, 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.

En testant des acides humiques Rezeg (2010) a rapporté que l'optimum d'élimination de 5 mg / l d'acides humiques coagulée par 5 mg / l de sulfate d'aluminium, sur une gamme de pH comprise entre 4 et 9, est effectivement obtenu vers des pH acides, avec toutefois une gamme optimale du pH entre 4 et 5.

Stumm et Morgan (1962) soulignent que l'aluminium et le fer ferrique ont une forte tendance à se complexer à de nombreux ligands, parmi eux les ions hydroxyles et aussi toute substance possédant des groupements OH et COOH.

Cependant, selon Achour et Guesbaya (2005), les composés simples à groupements phénoliques sont moins affectés par la coagulation-floculation. De même, Rezeg (2004) 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  $Al(OH)^{2+}$  et  $Al(OH)^+_2$  qui pourraient

conditionner les mécanismes de coagulation-floculation. 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 Jeckel (1986) , 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  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe et d'espèces solubles cationiques chargées positivement tels que  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  qui pourraient conditionner les mécanismes de la coagulation-floculation. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH=7), les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. 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. Rezeg (2010), en travaillant sur des acides humiques tout en faisant varier le pH pour une dose constante de coagulant, a pu observer que les rendements d'élimination des SH diminuent vers des pH basiques. A pH=9, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles anioniques tels que  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$  et la formation minimale de l'hydroxyde d'aluminium. Les molécules de l'acide humique seront largement dissociées, donc chargées négativement et une répulsion entre les deux espèces aurait lieu.

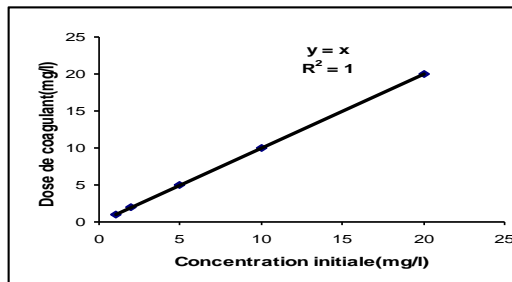
Van Benschoten et Edzwald (1990) évoquent que les réactions d'hydrolyse d'aluminium vers les formes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pourraient être favorisées au dépens des réactions de complexation avec la matière organique . En outre, les ions  $\text{OH}^-$  du milieu et qui fixent le pH peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium (Chow, 1992). Ce qui expliquerait la demande plus importante en coagulant à pH plus élevé.

### ***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 à des relations stœchiométriques linéaires. L'expression de la loi est obtenue avec d'excellents coefficients de corrélation mais diffère selon le pH du milieu de dilution du composé organique.

La figure 2 indique une stœchiométrie de 1mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide humique à pH=4.

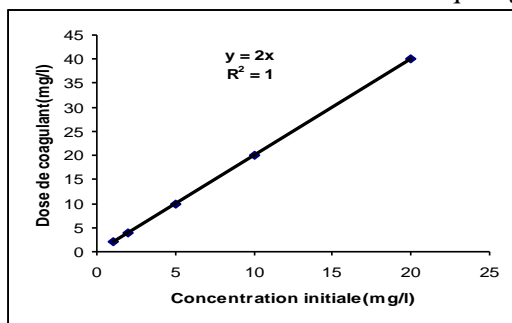
A pH acide, il semble donc que le mécanisme d'interaction entre l'acide humique et les polycations d'aluminium dissous soit bien une réaction stœchiométrique.



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

Nos résultats sont confirmés par Edzwald (1977 et 1979) 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.

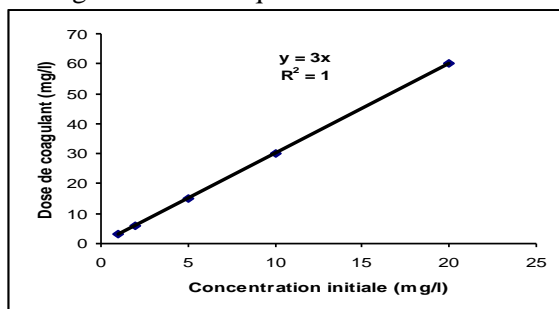
La figure 3 est relative à la loi stœchiométrique obtenue à pH =7. Elle met en évidence une loi linéaire également mais avec un rapport massique dose de sulfate d'aluminium/concentration initiale d'acide humique égal à 2.



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

Selon Van Benschoten et Edzwalds (1990), de bons rendements d'élimination des SH peuvent être obtenus à pH =7 à condition d'employer des dosages beaucoup plus importants en coagulant. Selon Jeckel (1986), la demande importante en aluminium à pH =7 s'expliquerait par une compétition entre la complexation de surface par les substances humiques et les réactions de polymérisation de l'hydroxyde d'aluminium.

La figure 4 présente la loi stœchiométrique obtenue lorsque les solutions d'acide humique sont ajustées à un pH = 9. La loi obtenue est de 3mg de sulfate d'aluminium pour 1mg d'acide humique.



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

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

## CONCLUSION

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

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

Par ailleurs, les meilleurs rendements d'élimination de l'acide humique ont été obtenus à pH=4. Les mécanismes de réaction pour les différents pH testés sont apparus comme directement liés à l'espèce prédominante des espèces hydrolysées de l'aluminium.

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

Les lois stœchiométriques entre la dose optimale de sulfate d'aluminium à mettre en œuvre et la concentration initiale de l'acide humique ont montré que

le coefficient stœchiométrique augmentait du pH acide égal à 4 au pH basique égal à 9.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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, Algérie.
- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, N°4, 153-168.
- CHOW M. (1992). Behavior of aluminum and its ecological significance in natural waters, Waters Supply, Vol.10, N°4, 1-10.
- CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- EDZWALD J.K., HAFT J.D., BOAK J.W. (1977). Polymer coagulation of humic acids, waters, J. Environ. Eng. Div, ASCE, 103, 989-1000.
- EDZWALD J.K. (1979). Coagulation of humic substances, AIChE Sym. Series 190, Water 1979, 75, 54-62.
- JECKEL M. (1986). Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.
- LEFEBVRE E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- 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, Algérie.
- 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, Algérie.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1962). Chemical aspects of coagulation, J. Am. Water Works Ass., Vol.54, N°8, 971-994.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L. (1983). Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials, Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. Ann Arbor Science Publishers, chap. 1, 1-23.
- VAN 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., Vol.24, N°12, 1527-1535.