

# INCIDENCE DE LA PREOXYDATION AU CHLORE ET AU PERMANGANATE DE POTASSIUM SUR L'ÉLIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES PAR FLOCCULATION

*THE EFFECT OF PREOXYDATION BY CHLORINE AND PERMANGANATE OF POTASSIUM ON THE REMOVAL OF HUMIC SUBSTANCES BY FLOCCULATION*

AFOUFOU F., ACHOUR S.

## RESUME

Le présent travail a pour but d'observer l'incidence de deux types de traitement oxydatifs utilisant le chlore ou le permanganate de potassium, sur l'élimination par coagulation-flocculation de substances humiques.

Les résultats expérimentaux montrent que les traitements d'oxydation par le chlore ou le permanganate de potassium influent sur la performance de la coagulation-flocculation en diminuant le rendement d'élimination de la coagulation-flocculation. L'effet promoteur d'éléments minéraux contenus dans les eaux n'améliore que légèrement les rendements d'élimination.

## I. INTRODUCTION

Étant donné les besoins grandissants et l'insuffisance des réserves souterraines, les eaux de surface sont de plus en plus utilisées ces dernières années. La plupart de ces eaux contiennent des matières organiques provenant de la vie végétale et animale. Cette charge organique est constituée en majorité par les substances humiques (*Thurman et Malcom, 1983*). Leur présence dans les eaux naturelles implique de nombreux problèmes du fait qu'elles sont responsables de la coloration intense des eaux, de la complexation de plusieurs substances toxiques. De même, des composés organohalogénés sont susceptibles de se former par oxydation de ces substances (*Achour et Moussaoui, 1993*). 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-flocculation 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.

D'autre part, l'utilisation d'un agent oxydant dans le domaine du traitement des eaux de consommation, est toujours requise. Les oxydants chimiques les plus couramment utilisés sont le chlore, le bioxyde de chlore, l'ozone et un peu moins le permanganate de potassium (*Cheval, 1982*). Parmi ces quatre oxydants, le chlore a constitué pendant très longtemps l'oxydant universel. Cependant, lors de la mise en évidence de trihalométhanes (THM) dans les

eaux potables de plusieurs villes américaines en 1974, la chloration a connu une ombre, lorsque des travaux ont ensuite conclu que les THM étaient cancérigènes (Ahour, 1992).

Afin de diminuer la formation de ces substances, le remplacement du chlore par d'autres oxydants ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ), dans l'étape de préoxydation est réalisée ou envisagée dans un certain nombre de cas. Parmi ces oxydants, le permanganate de potassium constitue un agent oxydant intéressant. Ces procédés d'oxydation pourront influencer l'élimination de la matière organique au cours de la coagulation-floculation et inversement.

Ainsi, l'objectif général de ce travail est d'observer l'incidence de traitements oxydatifs utilisant le chlore et/ou le permanganate de potassium sur l'élimination, par coagulation-floculation, de substances humiques représentatives de la charge organique d'une eau naturelle. De ce fait, nous avons observé l'incidence d'une oxydation par le chlore ou le permanganate de potassium sur la coagulation-floculation des substances humiques en solutions synthétiques.

## II. PROCEDURE EXPERIMENTALE.

### II.1. Produits et milieux de dilution.

Les substances humiques utilisées pour les besoins de notre étude portent le nom de «Natrium huminate» (traduit par humate de sodium).

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

La solution mère de permanganate de potassium a été préparée à partir de l'eau distillée enrichie par 10 g/l de  $\text{KMnO}_4$ .

Pour la chloration, on a utilisé une solution concentrée d'eau de javel (hypochlorite de sodium) d'environ 49° chlorométriques qu'on dilue dans l'eau distillée.

Les milieux de dilution sur lesquelles nous avons réalisé nos essais sont l'eau distillée, deux eaux commercialisées en bouteilles, l'eau de Youkous et l'eau de Lalla khedija, eau provenant d'un puits à la ville de Bouhmama, wilaya de Khenchela, et 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 distillée	Eau Youkous	Eau Lalla Khedija	Eau Bouhmama	Eau Biskra
pH	6.4 à 6.8	7.95	8.06	7.40	7.59
Conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	5	444	312	1099	4660
TH (°F)	0	36	26.2	97.2	180
TAC (°F)	0	13	11.2	24	3.5

## II.2. Méthodes

Le dosage des substances humiques s'effectue à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV visible de type "WPA Light WAVE". Les teneurs résiduelles en substances humiques sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de SH pour chaque milieu de dilution.

Le chlore ou le  $\text{KMnO}_4$  résiduel ont été évalués par la méthode iodométrique (Rodier, 1996).

Les taux d'oxydation massiques adoptés sont définis comme suit :

$m = \text{mg de Cl}_2 \text{ introduit} / \text{mg SH}$ , et  $k = \text{mg de KMnO}_4 \text{ introduit} / \text{mg SH}$ .

Par ailleurs, il faut noter que diverses caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution ont pu être déterminées selon les méthodes standard d'analyse.

## II.3. Description des essais.

Après introduction des doses de chlore ou de  $\text{KMnO}_4$  pouvant satisfaire les demandes en chlore ou en  $\text{KMnO}_4$  des substances humiques, les eaux sont floculées au sulfate d'aluminium puis décantées.

L'oxydation des substances humiques par le permanganate de potassium ou le chlore a été réalisée à une température ambiante (12 à 24°C), par ajout de micro volumes de la solution fille d'oxydant dans des fioles de 150 ml. Après agitation, les fioles contenant les solutions sont maintenues à l'obscurité à 20°C.

La coagulation-floculation des SH 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.

Des doses croissantes en coagulant sont introduites dans 500 ml d'échantillon. Les conditions d'agitation sont les suivantes :

- Agitation rapide : 200 tr/min. pendant 2 minutes.
- Agitation lente : 60 tr/min. pendant 30 minutes.

Après décantation, les échantillons clarifiés prélevés permettent l'évaluation du rendement d'élimination des SH par :

$$R\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100$$

où  $C_0$  est la concentration initiale et  $C_f$  est la concentration finale des SH en mg/l.

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

#### III.1. Incidence d'une préchloration sur la coagulation-floculation des SH en solutions synthétiques.

L'objectif de cette première phase de l'étude est de comparer l'efficacité de la coagulation-floculation en présence d'une étape préalable de chloration à celle en absence de toute chloration des eaux dans des milieux de minéralisation variable et pour des paramètres réactionnels contrôlés (doses de réactifs, pH, temps de contact,...).

Après introduction des doses de chlore pouvant satisfaire les demandes en chlore des solutions de SH en eau distillée, ces dernières sont floculées au sulfate d'aluminium puis décantées. Les résultats permettent de constater qu'une préchloration d'une heure (figure.1) induit une diminution des rendements d'élimination des SH floculées.

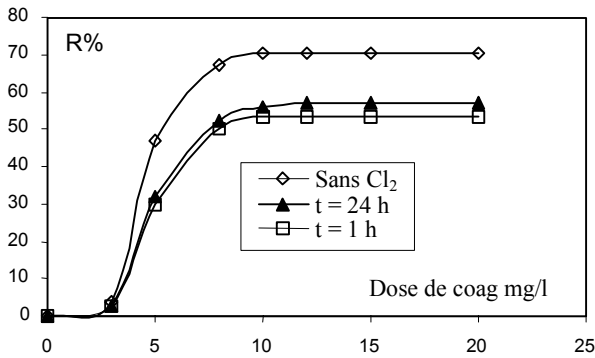


Figure 1: Effet de la préchloration sur la coagulation-floculation des SH (5 mg/l) en eau distillée. Cl<sub>2</sub> introduit = P.C.Cl<sub>2</sub>, pH = 7.

Une préchloration de 24 heures provoque par ailleurs un léger décalage de la valeur de la dose optimale en coagulant (12 mg/l de coagulant contre 10 mg/l en absence de préchloration).

Les mêmes phénomènes ont été soulignés par Lefebvre et Legube (1991), lors d'une coagulation d'acides fulviques préoxydés au bioxyde de chlore. Ils ont remarqué qu'une préoxydation au bioxyde de chlore (0.6 mg ClO<sub>2</sub>/mg COT<sub>i</sub>) implique une augmentation du rapport massique Fe/COT<sub>i</sub> à mettre en œuvre pour avoir une élimination maximale du COT.

L'efficacité de la coagulation-floculation se trouve donc amoindrie lorsqu'une chloration est pratiquée avant cette étape. En fait, l'action du chlore conduit, comme celle du bioxyde de chlore ou de l'ozone, à une diminution des masses moléculaires de la matière organique, ce qui la rend difficile à éliminer (Lefebvre et Legube, 1991).

L'action oxydative du chlore sur les SH produit ainsi des dérivés chlorés ou non chlorés tels les THM, des acides aromatiques ou aliphatiques (Achour,

2001). Les forts taux de chloration et les temps de réaction plus ou moins longs produisent en effet un clivage des polymères organiques en molécules plus petites.

La réduction de l'efficacité de la coagulation-floculation des SH pourrait alors s'expliquer par la difficulté d'une partie des ions aluminium du coagulant à former des hydroxydes ou des humates d'aluminium insolubles. Il y'aurait donc une augmentation de la formation de complexes organoaluminiques solubles.

Par ailleurs, les dosages plus importants en coagulant après 24 heures de préchloration s'expliqueraient par une augmentation de la teneur en groupements carboxyliques. Des travaux (Lefebvre, 1990), avaient montré en effet le rôle des groupements COOH dans la stœchiométrie de la réaction de coagulation des SH par le fer ferrique ou l'aluminium.

En ce qui concerne le pH optimal de la coagulation-floculation des solutions préchlorées, la figure 2 montre qu'il reste aux alentours de 5 lorsque les SH sont dissoutes dans l'eau distillée.

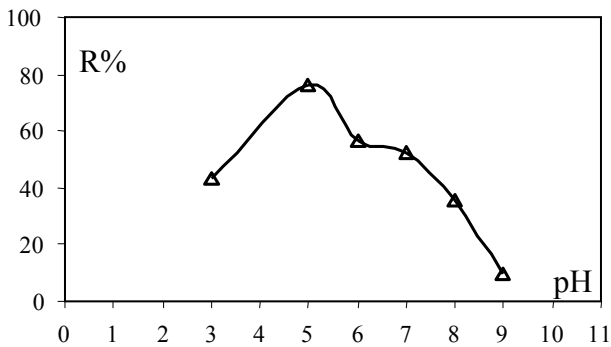


Figure 2 : Effet du pH sur la coagulation-floculation de solutions préchlorées de SH (5 mg/l) en eau distillée. Temps de contact = 1 heure,  $Cl_2$  introduit = P.C. $Cl_2$ .

La figure 3 présente les résultats de la coagulation-floculation des solutions minéralisées de SH et préalablement chlorées pour un temps de contact d'une heure et 24 heures. D'une façon générale, les rendements d'élimination des SH sont plus importants en milieu minéralisé qu'en eau distillée.

Comparés aux essais en eau distillée, l'augmentation de la minéralisation du milieu et notamment celle d'éléments minéraux tels le calcium ou le magnésium améliore l'élimination des SH par des effets de pontage ou de complexation. Cependant, de même qu'en eau distillée, une préchloration s'avère néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation-floculation. Le décalage de la dose optimale de coagulant est plus évident lorsque le temps de préchloration est de 24 heures. De plus, malgré le pH élevé des eaux testées (7.40-8.06), une augmentation de l'aluminium résiduel est notée, indiquant des teneurs plus grandes en formes

solubles de l'aluminium comme le montre le tableau 2. Néanmoins, du fait que les eaux de dilution des SH sont minéralisées et tamponnées, la formation de l'hydroxyde d'aluminium est possible. Les formes solubles et monomériques organiques produites par chloration des SH pourraient alors être éliminées essentiellement par une adsorption sur le précipité  $Al(OH)_3$ . Mais l'abattement de ce type de composés est faible durant l'étape de coagulation-floculation (Guesbaya, 1998).

Au cours d'une chloration ultérieure, ces composés pourront aboutir à la formation de THM ou d'organohalogénés divers (Doré, 1989).

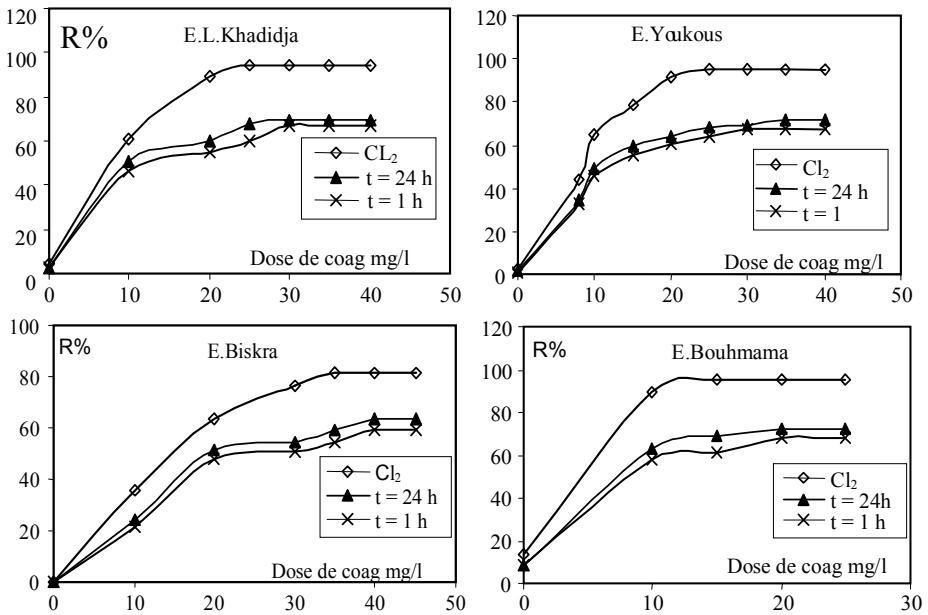


Figure 3 : Effet de la préchloration sur la coagulation-floculation des SH (5 mg/l) en eaux minéralisées.  $Cl_2$  introduit = P.C. $Cl_2$ .

Tableau 2 : Effet de la préchloration sur les taux d'aluminium résiduel à l'issue de la floculation des SH, dans différents milieux de dilution.  $Cl_2$  introduit = P.C. $Cl_2$  Temps de contact= 24h ; [SH] = 5 mg/l.

Eaux	Aluminium résiduel (mg/l)	
	Sans préchloration	Avec préchloration
Eau distillée	0.27	0.28
Eau Lalla Khadidja	0.07	0.26
Eau Youkous	0.08	0.32
Eau Bouhmama	0.09	0.18
Eau Biskra	0.03	0.04

### III.2. Incidence d'une préoxydation au $\text{KMnO}_4$ sur la coagulation-floculation des SH en solutions synthétiques.

De même que pour le chlore, le but de cette deuxième phase d'étude est de voir l'influence d'une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  sur l'élimination des SH par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

La figure 4 permet de constater que la préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  des SH en eau distillée induit également une diminution de leur élimination par coagulation-floculation.

Par ailleurs, cette oxydation ne provoque pas un décalage de la valeur de la dose optimale en coagulant, ce qui peut être expliqué par la stabilité de la teneur en groupements carboxyliques ( $\text{COOH}$ ) après préoxydation.

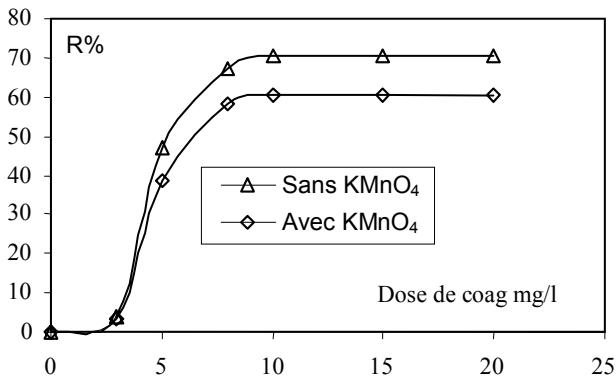


Figure 4 : Effet de la préoxydation sur la coagulation-floculation des SH (5 mg/l) en eau distillée, temps de contact = 1 heure,  $\text{KMnO}_4$  introduit = P.C. $\text{KMnO}_4$ .

Les mêmes phénomènes sont observés dans les autres milieux de dilution (figure 5), avec toutefois des rendements d'élimination des SH plus importants qu'en eau distillée. L'influence de la dureté des eaux expliquerait aussi l'amélioration observée par rapport à l'eau distillée.

Les principaux produits de dégradation des SH par le  $\text{KMnO}_4$  seraient des acides hydroxylés aromatiques ainsi que des monoacides et diacides aliphatiques difficilement éliminables par coagulation-floculation (Moyrs et Wu, 1985).

Le permanganate de potassium est en effet, capable d'oxyder une grande variété de composés organiques dans une gamme de pH de 4 à 9. Ainsi l'utilisation du  $\text{KMnO}_4$  (0.45 à 0.8 g/m<sup>3</sup>) en préoxydation a nettement amélioré l'élimination des algues et réduit de près de 50% le COD de l'eau de la station de traitement de Marbella, en Espagne (Marin et Rodriguez, 1998).

Toutefois, ses performances seraient accrues à pH alcalin. À pH neutre, le  $\text{KMnO}_4$  pourrait donc être moins réactif que le chlore vis-à-vis des composés organiques de l'eau. En parallèle, son pouvoir biocide vis-à-vis de certains virus et bactéries pourrait être non négligeable pour un pH de 6 à 8 (EPA, 1999).

De plus, une rapide comparaison est possible concernant les effets du chlore et du  $\text{KMnO}_4$  sur la coagulation-floculation des SH. Le tableau 3 met ainsi en évidence que les rendements d'élimination des SH par coagulation-floculation sont moins affectés après une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ . Ceci s'expliquerait par une réactivité du  $\text{KMnO}_4$  moins importante que celle du chlore à pH neutre. Cependant, il est prévisible qu'à pH basique, les résultats pourraient être inversés du fait de la forte réactivité du  $\text{KMnO}_4$  à ce pH. Les résultats obtenus après une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  et coagulation-floculation peuvent aussi s'expliquer par la formation de composés dont les structures permettent une certaine élimination par coagulation-floculation, contrairement aux produits obtenus après préchloration. Ce serait le cas de composés possédant au moins deux fonctions acides (OH ou COOH) en position ortho (Huang et Shiu, 1996). Au cours de l'oxydation par le  $\text{KMnO}_4$ , il peut y avoir formation de bioxyde de manganèse pouvant aider à l'adsorption d'une fraction des matières organiques. Ce phénomène serait favorisé en présence d'ions calcium dans les eaux (Colthurst et Singer, 1982).

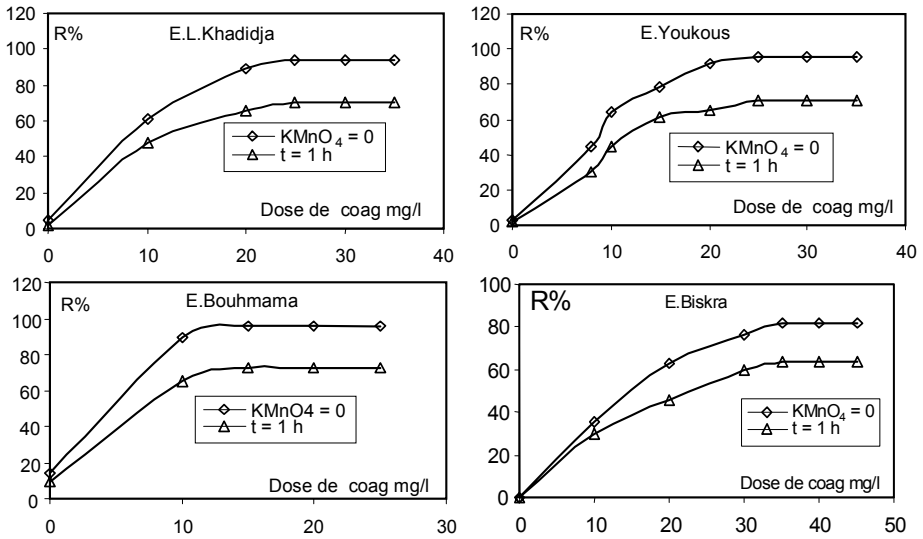


Figure 5 : Effet de la préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  sur la coagulation-floculation des SH (5 mg/l) en eaux minéralisées,  $\text{KMnO}_4$  introduit = P.C.  $\text{KMnO}_4$ .

Tableau 3 : Comparaison des rendements optima de la coagulation-floculation des SH après une préoxydation au chlore et au  $\text{KMnO}_4$ , en eaux de minéralisation variable,  $[\text{SH}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

Eaux	R%	
	Chlore	$\text{KMnO}_4$
Eau distillée	53.56	60.16
Eau Lalla Khadidja	66.83	70.10
Eau Youkous	67.38	70.80
Eau Bouhmama	68.18	72.12
Eau Biskra	59.18	64.08



#### IV. CONCLUSION

Au vu des résultats obtenus dans cette étude, il ressort que l'étude de l'influence des traitements d'oxydation sur la coagulation-floculation s'avère très importante. Nous pouvons ainsi conclure que quelle que soit la minéralisation des milieux de dilution des SH, la préoxydation induit une diminution du rendement d'élimination de la matière organique suite à la formation de produits divers difficilement éliminables par coagulation-floculation.

Dans le cas de la préchloration, ceci peut être lié à la formation de nombreux composés organohalogénés à fonctions carboxyliques mais aussi à la formation des THM. En ce qui concerne la préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ , ceci peut être expliqué par le fait que les produits résultants de cette oxydation sont difficilement coagulés, soit parce qu'ils ont des tailles moléculaires faibles, soit à cause de leur structure chimique.

La préchloration induit aussi un déplacement des optima de l'élimination des matières humiques vers des rapports massiques coagulant/SH plus élevés, effet non remarqué dans le cas de la préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ .

A pH voisin de la neutralité, les rendements de la coagulation-floculation semblent moins affectés en présence du permanganate de potassium qu'en présence du chlore.

Il est donc prévisible que l'utilisation du  $\text{KMnO}_4$  en préoxydation pourra diminuer les demandes en chlore finales lors de la post – chloration d'une eau encore chargée en matières organiques. En parallèle, une réduction des teneurs en organohalogénés formés pourrait être observée; ce qui diminuerait les risques de toxicité pour la santé du consommateur.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR, S.(1992), La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques. Thèse de Magister, ENP, Alger.
- 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'Etat. Université de Tizi-Ouzou.
- ACHOUR, S., MOUSSAOUI K. (1993), La chloration des eaux de surface Algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés. *Environmental technology*, 14, 885-890.
- CHEVAL, A. (1982), La désinfection des eaux de consommation. Ed Office international de l'eau.
- COLTHURST, J.M, SINGER, P.C.(1982), Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption. *J.Am.Water Works. Ass.*, 72, 2, 78-83.
- DORE M. (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux. Ed Lavoisier. Paris.
- EPA . (1999), Alternative disinfectants and oxydants. Guidance Manuel, EPA 815- R-99- 014.

- GUESBAYA, N.(1998), Élimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Thèse de Magister en Hydraulique. Université de Biskra.
- HUANG, C., SHIU, H.(1996), Interactions between alum and organics in coagulation. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 113, 155-163.
- 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.
- LEFEBVRE, E., LEGUBE, B.(1991), Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique. *Rev. Sciences de l'eau*. 4, 499-520.
- MARIN GALVIN, R., RODRIGUEZ MELLADO, J.M.(1998), Potassium permanganate as preoxidant in a reverse osmosis water plant. *Water S.A.*, 24, 4, 361-363.
- MOYRS B, WU, J.U. (1985), Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation. *Wat. Res.*, 19,3,309-314.
- RODIER, J. (1996), *L'analyse de l'eau*. 8<sup>ème</sup> édition, Ed Dunod. Paris.
- THURMAN, E.H., MALCOM, R.L.(1983), Structural study of humic substances: new approaches and methods, in aquatic and terrestrial humic materials. Ed. By CHRISTMUN R.F, and GJESSING E.T., Ann Arbor Science Publishers, chapitre 1, 1-23.