

INCIDENCE DES PROCÉDES DE CHLORATION, DE FLOCCULATION ET D'ADSORPTION SUR L'ÉVOLUTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES ET MINÉRAUX DES EAUX NATURELLES

ACHOUR, S., GUERGAZI, S., GUESBAYA, N.,
SEGHAIRI, N., YOUCEF, L.,

I. INTRODUCTION

En Algérie, l'eau constitue une denrée de plus en plus rare, vulnérable et difficilement renouvelable. De ce fait, la prise de conscience impose de la gérer d'une manière rationnelle et de se préoccuper des effets de la qualité des eaux sur les écosystèmes naturels mais surtout sur la santé publique. Il importe donc que les ressources en eau, déjà réduites, soit efficacement protégées contre toute nuisance et qu'elles soient traitées afin de produire une eau dont la qualité satisfait à des normes biologiques et physico-chimiques de potabilité. Notre étude est axée sur la caractérisation des problèmes spécifiques de qualité de chaque type d'eau mobilisée pour les besoins de la consommation (eau superficielle ou souterraine). L'objectif essentiel étant la détermination des conditions et des traitements adéquats à l'élimination optimale de constituants organiques ou minéraux de ces eaux.

Les substances considérées sont des composés responsables d'effets toxiques à long terme, présents initialement dans l'eau ou générés lors d'une étape de traitement.

En vue de la réduction, voire l'élimination de ces substances, notre étude recherche l'optimisation de divers procédés physico-chimiques (chloration, floculation, adsorption) et se présente en trois parties.

Les deux premières parties sont consacrées à l'évaluation de l'incidence des procédés précités sur la matière organique susceptible d'être présente dans les eaux de surface. En effet, en Algérie et dans le cas des eaux de barrage, les composés organiques de type humique peuvent représenter plus de 60% du carbone organique total (*Achour, 1993*).

La première partie rassemble les résultats qui sont obtenus lors de l'étude de la chloration d'une eau chargée en composés organiques fortement réactifs vis-à-vis du chlore. Ces interactions conduisent à la formation de composés généralement organochlorés potentiellement mutagènes et/ou cancérogènes (*Meier, 1988 ; Morris et al., 1992*).

L'étude en solutions synthétiques peut par ailleurs permettre d'évaluer l'impact de paramètres réactionnels tels le pH, le temps de contact, la dose de réactif mais surtout la présence d'éléments minéraux (ammoniac, bromures, chlorures et sulfates) pouvant jouer un rôle important lors de la chloration.

Une application de la chloration à des eaux de surface algérienne s'intéressera à la corrélation entre la charge organique, la composante minérale de ces eaux et leur réactivité vis-à-vis du chlore (consommation en chlore, formation d'organohalogénés).

Afin de réduire au maximum la matière organique et donc la formation de substances toxiques au cours de la chloration, nous proposons au cours de la seconde partie d'optimiser les procédés de floculation et d'adsorption.

Nous présenterons les résultats d'essais de floculation au sulfate d'alumine puis d'adsorption sur la bentonite sur des solutions synthétiques de composés organiques modèles dissous dans l'eau distillée puis dans des eaux naturellement minéralisées.

L'influence de divers paramètres réactionnels sera également observée sur les rendements d'élimination des substances organiques considérées.

De même, il s'agira aussi de délimiter les conditions de mise en œuvre du traitement de floculation d'eaux de surface ainsi que son association à un procédé d'adsorption.

La troisième partie du travail traite d'un problème spécifique aux eaux souterraines du Sahara septentrional, à savoir la présence de teneurs excessives en ions fluorures (*Achour, 1990; Achour et Youcef, 2001*).

Pour la région considérée, une toxicité chronique connue sous le terme de "Fluorose" et affectant le système ostéo-dentaire, peut se manifester pour des teneurs en fluor supérieures à 0,6 à 0,8 mg/l (*Bouaricha, 1971 ; OMS, 1985*).

En nous intéressant à la zone orientale (Biskra, Touggourt, Ouargla, El-Oued), nous donnerons un aperçu sur la qualité physico-chimique des eaux et surtout sur le risque fluoritique associé à cette région.

Nous présenterons ensuite les résultats relatifs aux essais de défluoruration par précipitation chimique à la chaux et par floculation au sulfate d'aluminium sur solutions synthétiques de fluorure de sodium puis sur des eaux naturellement fluorées.

II. INCIDENCE DE LA CHLORATION SUR L'EVOLUTION DE COMPOSES ORGANIQUES ET MINERAUX DES EAUX NATURELLES

Les critères bactériologiques constituent encore un des objectifs de la chaîne de traitement d'une eau destinée à la consommation. Toutefois, certains oxydants et notamment le chlore, peuvent intervenir sur les substances organiques et minérales des eaux (*Doré, 1989*).

Nous aborderons la réactivité du chlore en décrivant, à travers une brève synthèse de nos résultats, les réactions chimiques les plus importantes entre le chlore et certains composés organiques des eaux de surface, en absence puis en présence d'une minéralisation spécifique.

II.1. Protocole expérimental

II.1.1. Préparation des solutions synthétiques de composés organiques

Mise à part l'eau distillée, les milieux de dilution sont des eaux souterraines exemptes de matières organiques (Ifri, Drauh, Oued Biskra) et ayant des conductivités variant de 520 à 3800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ainsi que des duretés de 29,5 à 93°F.

Les composés organiques modèles (10^{-5} à 10^{-4} mole/l) sont des composés aromatiques simples substitués par des fonctions phénols ou azotées, des acides aminés ainsi que des substances humiques (6,3 à 10 mg/l) d'origine commerciale (humate de sodium) ou naturelle (acide fulvique).

Les solutions de chlore utilisées sont obtenues par dilution d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Le dosage du chlore résiduel est réalisé par iodométrie (Apha, 1989).

II.1.2. Mise en œuvre de la chloration

La chloration des composés organiques est réalisée à température ambiante par ajout de microvolumes de chlore à 100 ml d'échantillon. Les taux de chloration sont exprimés en rapport molaire (r) ou massique (m) et le temps de contact peut aller jusqu'à 72 heures.

Les potentiels de consommation (D) ou (PCCl_2) respectivement pour les composés simples et les substances humiques sont déduits du chlore résiduel dans le milieu.

Le dosage des sous-produits de la chloration est effectué par CPG (Trihalométhanes, nitrile et aldéhyde) ou sur un appareil permettant la mesure des organohalogénés (TOX).

II.2. Résultats et discussion

II.2.1. Réactivité vis-à-vis du chlore de composés organiques en eau distillée

Les plus fortes demandes en chlore sont observées pour les composés aromatiques substitués par des groupements activants OH et NH_2 et à un moindre degré pour les acides aminés aliphatiques et l'uracile. Les rendements en organohalogénés et notamment en chloroforme sont variables (Tableaux 1 et 2).

Les fortes demandes en chlore des SH peuvent s'expliquer par de nombreux noyaux phénoliques dans leur structure. De même, nos résultats sont proches de ceux obtenus sur des SH extraites d'eaux des USA (Norwood et al., 1985) ou de France (Legube et al., 1990). La réactivité de tous ces composés organiques a semblé fortement dépendre de paramètres réactionnels comme le pH, le taux de chloration ou le temps de contact (figures 1, 2 et 3).

Tableau 1 : Réactivité des composés organiques simples vis-à-vis du chlore

Composé	D (mole Cl ₂ /mole composé)	R % (CHCl ₃)
Phénol	9,59	1,98
Résorcinol	7,41	89,20
Aniline	8,38	10,20
Alanine	2,21	< 0,1
Phénylalanine	2,40	< 0,1
Uracile	1,83	1,21

Tableau 2 : Réactivité des substances humiques vis-à-vis du chlore

Substances humiques	PCCl ₂ (mgCl ₂ /mgSH)	CHCl ₃ (µg/mgSH)	TOX (µgCl /mgSH)
Humate de sodium	0,722	19,3	75,4
Acide fulvique	0,802	25,2	78,4

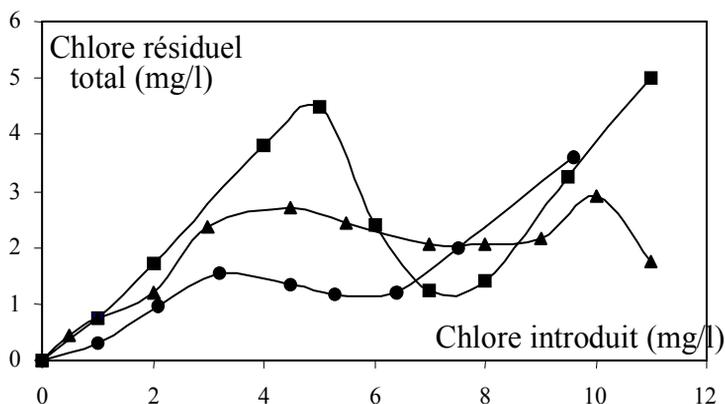


Figure 1 : Evolution des courbes de "Break-point" pour : (■) alanine (4 mg/l), (●) phénylalanine (5 mg/l), (▲) tyrosine (6 mg/l); pH = 7 ; t = 2 heures.

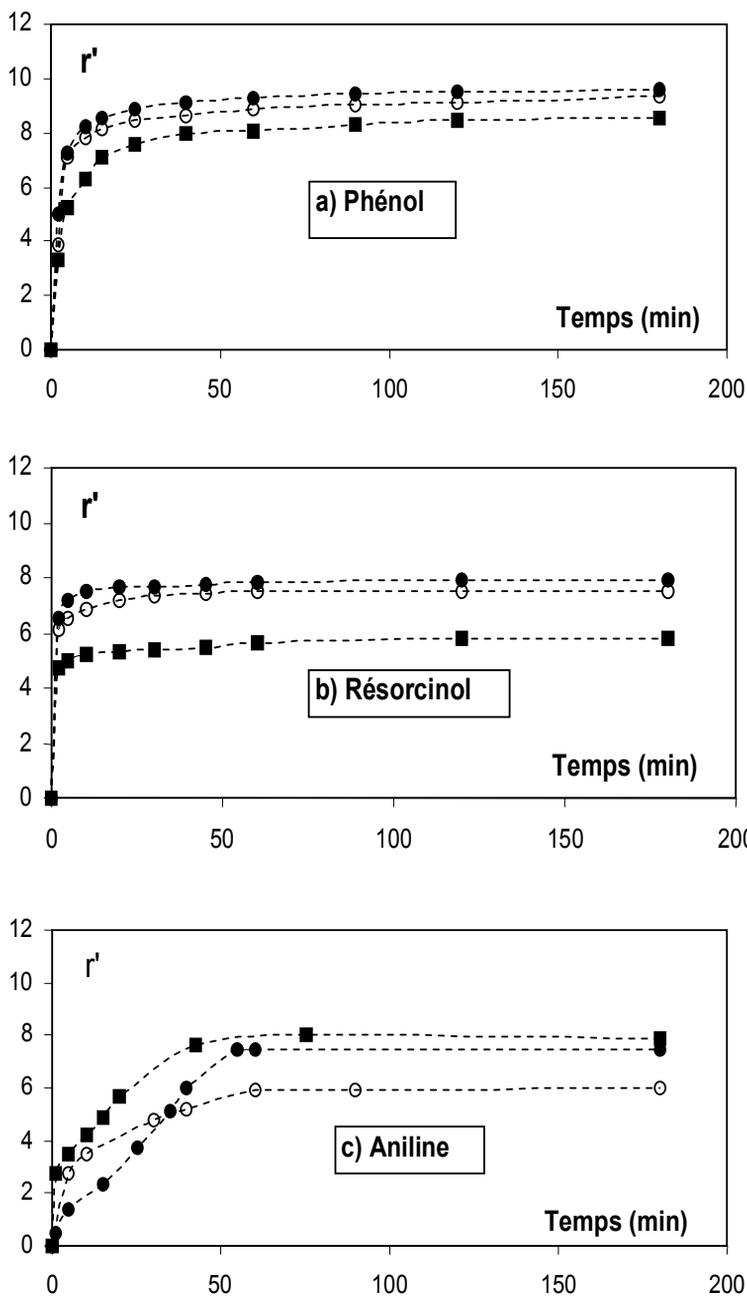


Figure 2 : Influence du temps et du pH sur les consommations en chlore des composés aromatiques substitués ; $r = 10$. (●) pH = 4; (○) pH = 7; (■) pH = 9.
 a) [Phénol] = $1,46 \cdot 10^{-4}$ mole/l ;
 b) [Résorcinol] = $1,60 \cdot 10^{-4}$ mole/l ;
 c) [Aniline] = $1,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

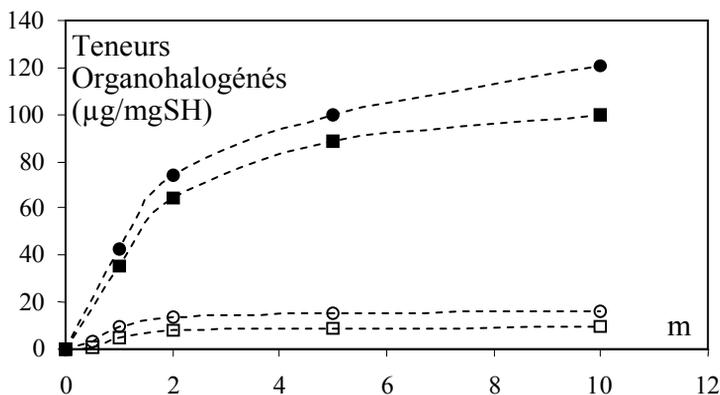


Figure 3: Influence du taux de chloration (m) sur les teneurs en : (□) CHCl_3 et (■) TOX pour SH : 10 mg/l ; (○) CHCl_3 et (●) TOX pour AF : 6,3 mg/l; $\text{pH} = 7,5$; $t = 15$ heures.

II.2.2. Influence de la minéralisation des eaux naturelles sur la chloration de composés organiques

Nos résultats montrent que les composés organiques testés restent très réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation de leur milieu de dilution.

Cependant, le calcul des écarts entre les potentiels de consommation en eau distillée et ceux en eaux minéralisées met en exergue l'incidence de la minéralisation sur la réaction chlore/matière organique, soit globalement, soit par le biais d'éléments minéraux spécifiques (Tableau 3).

Tableau 3: Ecart ($E\%$) entre les potentiels de consommation en chlore par les composés organiques en eau distillée et en eaux minéralisées

Eau de dilution	Phénol	E (%) Résorcinol	Aniline	SH
Eau Ifri	32,26	38,91	33,41	33,91
Eau drauh	0,84	25,53	6,00	16,91
Eau Oued Biskra	36,98	41,84	51,68	35,28

En présence d'azote ammoniacal, la chloration d'eaux riches en substances organiques mènera à des réactions compétitives et une production notable de chloroforme avant le Break-point (figure 4).

Cependant, l'intervention d'éléments minéraux comme les chlorures et les sulfates peut laisser présager une diminution des consommations en chlore (figure 5) induite probablement par une baisse de l'activité de l'entité chlorante.

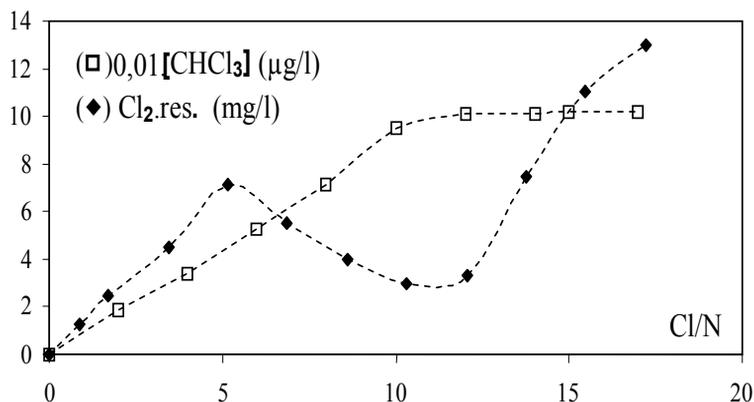


Figure 4: Evolution du chlore résiduel et du CHCl₃ en fonction du rapport Cl/N pour le résorcinol ($2 \cdot 10^{-5}$ mole/l) en eau distillée. NH_4^+ : 2 mg/l ; $t = 2$ heures.

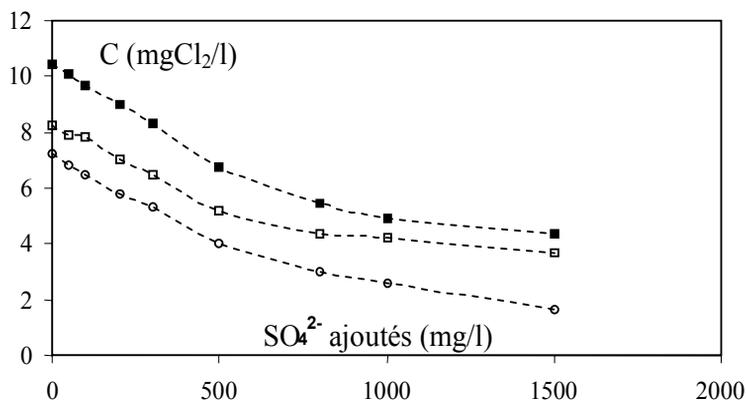


Figure 5: Influence des sulfates sur la consommation en chlore par les SH (10 mg/l). $m = 2$, $t = 24$ heures. (o) Eau distillée ; (■) Eau Ifri ; (◻) Eau Drauh.

II.2.3. Application à la chloration d'eaux de surface algériennes

Après la détermination de quelques caractéristiques physico-chimiques des eaux considérées, l'incidence de la chloration a été évaluée par la détermination des consommations en chlore et la production de composés organochlorés (THM, TOX).

Le tableau 4 montre que les paramètres de qualité présentent des valeurs plus ou moins conformes aux normes de potabilité. Cependant, les matières organiques ou la minéralisation peuvent être considérables et différer d'une eau à une autre. La chloration des eaux les plus chargées en SH a induit une réactivité importante (Tableaux 5 et 6). Les différences de réactivité peuvent également être attribuées aux teneurs relatives en éléments minéraux promoteurs (ammoniac) ou inhibiteurs (chlorures et sulfates).

Tableau 4 : Caractéristiques physico – chimiques des eaux testées

Paramètres	EAUX DE SURFACE				
	Keddara	Souk El Djemâa	Aïn Zada	Foum El Gherza	Hammam Ghrouz
Température	15	14	20	18	18
Turbidité (NTU)	2,5	4,6	1,5	5,5	4,5
pH	7,5	7,7	7,9	8,2	7,5
Conductivité (µS/cm)	659	295	1008	1873	1105
TAC (°F)	21	16,0	17,0	10,0	10,0
TH (°F)	29	22,5	30,5	124	102,5
Ca ²⁺ (mg/l)	79	64	58	304	135
Mg ²⁺ (mg/l)	23	16	39	115	165
Cl ⁻ (mg/l)	17	45,4	157	622	473
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	88	51,8	174	2300	550
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,28	0,25	0,05	0,40	0,30
Ox. KMnO ₄ (mgO ₂ /l)	6,10	5,80	5,25	4,85	10,30
Tannin-lignines (mgSH/l)	5,8	6,4	6,9	3,2	7,8

Tableau 5 : Potentiels de consommation en chlore des eaux testées 20 mgCl₂/l ; t = 72 heures

Eaux de surface	Keddara	Souk El Djemâa	Aïn Zada	Hammam Ghrouz	Foum El Gherza
PCCl ₂ (mgCl ₂ /l)	8,2	9,3	10,3	14,5	9,4

Tableau 6 : Formation de THM et TOX lors de la chloration des eaux de Keddara et de Souk El Djemâa. Chlore : 20 mg/l ; t = 72 heures

$$X\% = \frac{3[CHCl_3]}{[Cl_{2cons}]} \times 100 \quad ; \quad Z\% = \frac{TOX / 35,5}{[Cl_{2cons}]} \times 100$$

	Keddara	Souk El Djemâa
PCCl ₂ (mgCl ₂ /l)	7,1	9,3
CHCl ₃ (µg/l)	169	158
CHCl ₂ Br (µg/l)	32	23
CHClBr ₂ (µg/l)	07	00
TOX (µgCl/l)	963	1113
X (%)	4,2	3
Z (%)	27,2	23,9

III. INCIDENCE DE LA FLOCCULATION ET DE L'ADSORPTION SUR L'ÉLIMINATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES.

L'objectif est de tester les possibilités d'élimination de la matière organique au cours de procédés intervenant lors de la clarification d'une eau (floculation au sulfate d'aluminium et adsorption sur la bentonite)

III.1. Élimination de composés organiques par floculation

III.1.1. Protocole expérimental

Les composés organiques testés sont des composés simples (phénol, résorcinol) et à structure plus complexe (humate de sodium). L'influence de la minéralisation est testée par dissolution de 3 à 15 mg/l de SH dans des milieux de minéralisation variable (eau distillée, et eaux de forage ou de sources).

Les essais de Jar-test sont réalisés sur un flocculateur de laboratoire en utilisant une solution mère de sulfate d'aluminium à 10 g/l. A la fin de l'essai, le rendement d'élimination, déduit de la mesure de l'absorbance en spectrophotométrie des composés organiques est évalué par :

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

C_o et C_f étant respectivement les concentrations initiale et finale du composé organique.

III.1.2. Résultats et discussion

III.1.2.1 Élimination par floculation de composés organiques en eau distillée

Les composés organiques simples testés sont faiblement éliminés quelque soit la dose de coagulant et leur teneur initiale. Les fonctions OH et leur position en méta expliquerait le faible rendement obtenu. Une élimination optimale est observée à un pH acide, entre 5 et 6 (figure 6).

Par contre, l'élimination des SH est importante et une loi stœchiométrique entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale des SH est mise en évidence (dose coagulant = 2fois la concentration initiale des SH). Le mécanisme le plus probable parmi ceux suggérés par la bibliographie (*Van Benschoten et al.*, 1990 ; *Mazet et al.*, 1990) serait une complexation entre les espèces hydrolysées solubles cationiques de l'aluminium et certains groupements organiques présents dans les SH, en particulier les fonctions carboxyles.

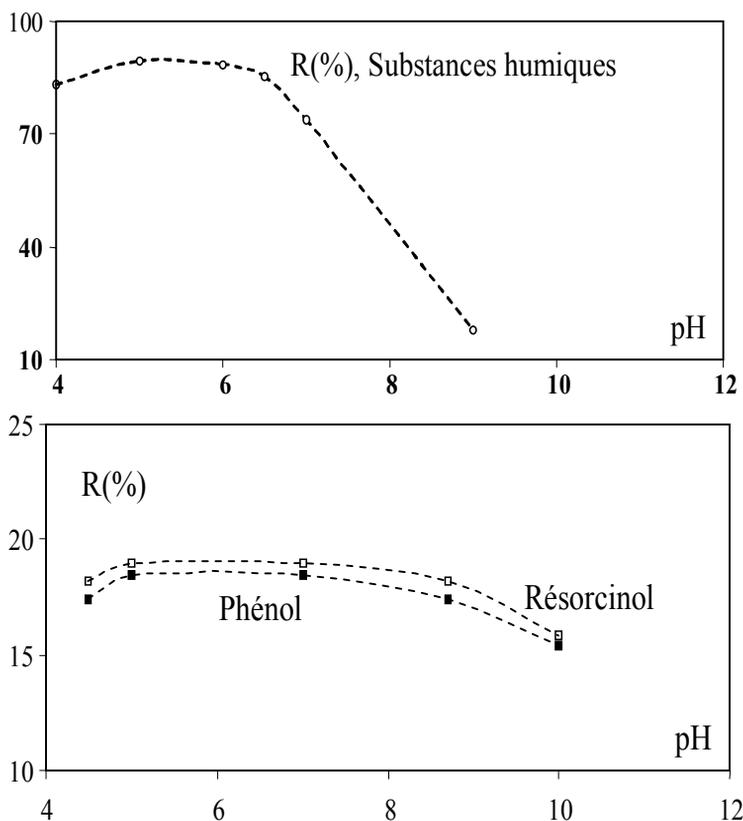


Figure 6 : Influence du pH sur le pourcentage éliminé des composés organiques
Phénol, Résorcinol : 5 mg/l ; Substances humiques : 10 mg/l

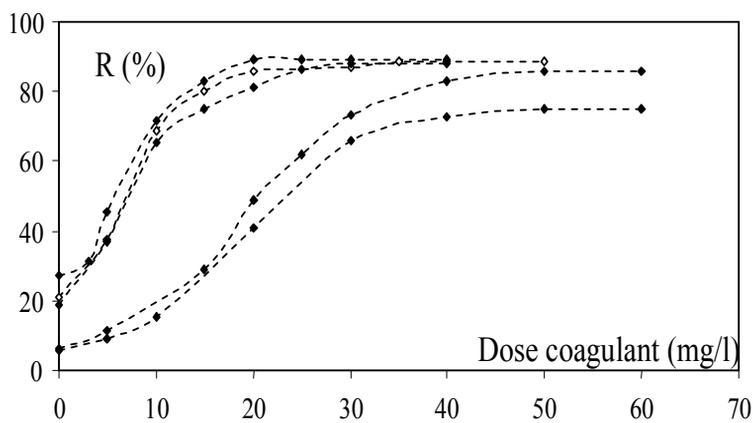


Figure 7: Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH (10 mg/l) en milieux minéralisés

III.1.2.2 *Floculation des substances humiques en milieux minéralisés.*

Lorsque l'eau de dilution des SH est minéralisée, plusieurs mécanismes d'élimination peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles qu'avec les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur les floccs d'hydroxyde $Al(OH)_3$.

Les rendements d'élimination semblent fortement dépendre de la composition minérale des eaux (figure 7) et notamment de la proportion relative de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

Des ions calcium et magnésium pourraient ainsi constituer des éléments promoteurs dans la réaction par un effet de pontage.

Les coefficients stœchiométriques (coagulant/SH) varient également en fonction des paramètres caractérisant la minéralisation de l'eau.

III.2. Possibilités de rétention de composés organiques par adsorption

III.2.1. *Protocole expérimental*

Les composés organiques testés (phénol, résorcinol et humate de sodium) sont utilisés à des teneurs de 5 à 10 mg/l et dissous dans des milieux de force ionique variable (eau distillée et eaux souterraines).

La bentonite utilisée provient du gisement de M'Zila (Mostaghanem). La montmorillonite en est le minéral prédominant et le calcium en est le cation majoritaire.

Les essais sont réalisés en réacteur statique et le rendement R% est calculé par application de la relation:

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

où C_e est la concentration à l'équilibre. L'équilibre est obtenu pour un temps de 06 heures et les cinétiques peuvent être suivies au cours de ce laps de temps sur les échantillons centrifugés.

III.2.2. *Résultats et discussion*

III.2.2.1 *Essais d'adsorption de composés organiques simples sur la bentonite*

Malgré la faible polarité des composés testés (phénol et résorcinol), leur rétention a atteint des pourcentages non négligeables, dépassant 60% (figure 8). L'évaluation quantitative de la capacité d'adsorption de la bentonite par l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir a conforté ces constatations, impliquant une adsorption purement physique.

Ceci rejoint par ailleurs les résultats de diverses études indiquant que l'adsorption sur bentonite de substances aussi bien minérales tels les métaux (*Abdelouahab* et al., 1987) ou les phosphates (*Ioannou* et al., 1994) qu'organiques telles les protéines (*Marchal* et al., 1995) était correctement décrite par ces deux types d'isothermes.

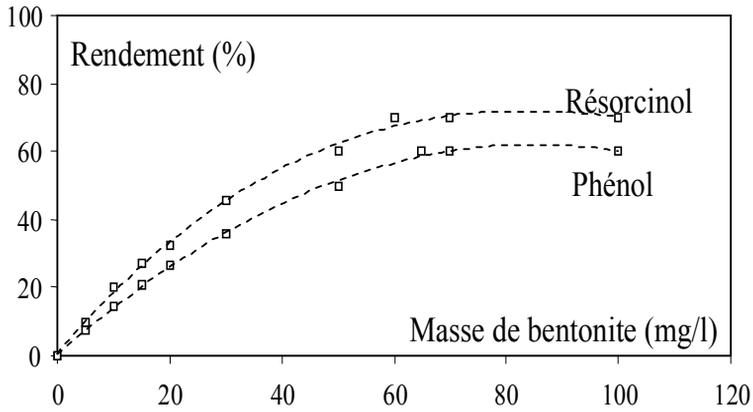


Figure 8 : Influence de la masse de bentonite sur le rendement d'élimination du phénol et du résorcinol.

III.2.2.2 Rétention de substances humiques par adsorption en milieu de minéralisation variable

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu de dilution des SH et notamment sa minéralisation semblent déterminants dans l'optimisation de l'élimination des SH par rétention sur la bentonite.

En particulier, les cations divalents constituant la dureté de l'eau a amélioré de façon notable les rendements d'élimination des SH par des effets de pontage et de complexation (figure 9).

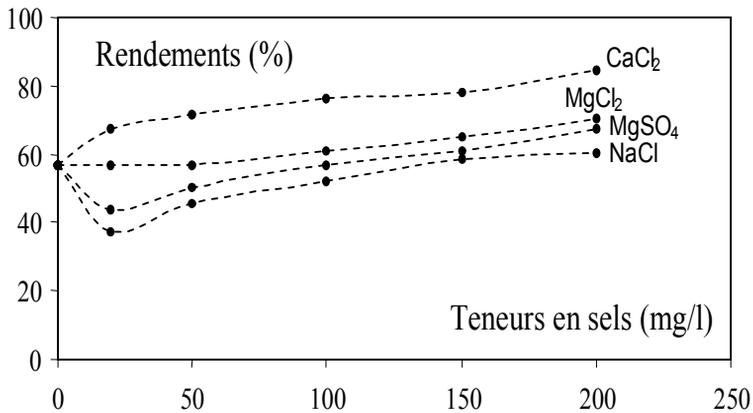


Figure 9 : Influence de sels minéraux spécifiques sur le rendement d'adsorption des SH sur la bentonite

Ces phénomènes de surface apparaîtraient surtout durant la phase rapide de la réaction (transfert de masse externe) et pourraient expliquer les différences de rendements observées dans des milieux de minéralisation variable (figure 10).

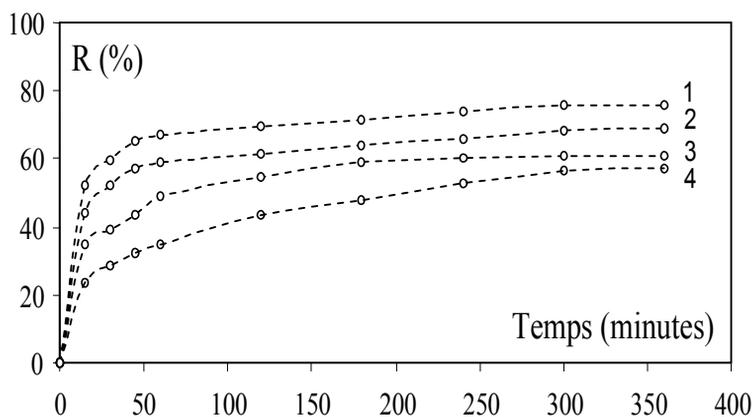


Figure 10 : Evolution des rendements d'élimination des SH en milieux minéralisés en fonction du temps 1. Drauh, 2. M'Chouneche, 3. Ifri, 4. Eau distillée

III.3. Mise en œuvre de la floculation-adsorption et application à des eaux de surface algériennes

Nous nous intéresserons à la combinaison floculation-adsorption en introduisant dans l'eau la bentonite en tant qu'adjuvant de floculation. Ce qui permet de mieux appréhender la mise en œuvre de ces procédés dans une filière de potabilisation d'une eau de surface.

III.3.1. Protocole expérimental

Les solutions synthétiques de composés organiques (SH, phénol) sont préparées par dissolution dans l'eau distillée ou minéralisée (eau de forage Drauh).

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium et l'adjuvant est la bentonite de Mostaghanem. A titre de comparaison, la chaux a été également testée comme adjuvant.

Les essais de Jar-test ont permis de déterminer les doses optimales de coagulant et d'adjuvant aussi bien en solutions synthétiques qu'en eaux de surface.

Les eaux de surface testées sont l'eau de la retenue de Souk El Djemâa (Tizi-Ouzou) et du barrage de Foug El Gherza (Biskra).

Les mesures de turbidité, pH et paramètres minéraux et organiques ont été effectuées pour apprécier l'efficacité des traitements.

Les effets de la chloration sur l'étape de floculation sont appréhendés par le rendement de l'élimination de la matière organique et la formation des THM.

III.3.2. Résultats et discussion

III.3.2.1 Conditions de mise en œuvre de la floculation-adsorption en solutions synthétiques de composés organiques

L'emploi d'adjuvants (bentonite ou chaux) n'a apporté aucune amélioration à l'élimination des SH en eau distillée. Par contre, la bentonite s'est avérée intéressante pour l'élimination du phénol au cours de la floculation au sulfate d'aluminium (Tableau 7).

*Tableau 7 : Influence de la bentonite sur la floculation du phénol (1 mg/l).
Dose de coagulant = 30 mg/l*

Dose de bentonite (mg/l)	R(%) Eau distillée	R(%) Eau Drauh (2)
0	20,00	22,00
2	26,20	30,00
5	32,18	38,41
10	41,85	52,12
15	48,00	65,00
20	56,00	67,00
30	61,5	67,00

En milieu minéralisé, l'élimination des SH est nettement améliorée notamment lorsque la bentonite est introduite durant la phase d'agitation lente (Tableau 8). La chaux n'induit un effet bénéfique sur la floculation qu'en eau minéralisée et pour des teneurs faibles, inférieures à 5 mg/l.

Tableau 8 : Influence de la bentonite sur la floculation des SH

Dose de bentonite (mg/l)	Eau distillée dose de coagulant = 10 mg/l		Eau Drauh (2) dose de coagulant = 15 mg/l	
	R (%) Bentonite + coagulant	R(%) Bentonite après coagulant	R (%) Bentonite + coagulant	R (%) Bentonite après coagulant
	0	78,40	78,40	75,85
10	50,84	52,00	58,36	62,82
25	62,46	62,16	64,84	77,56
50	61,29	62,85	71,24	82,06
100	61,00	63,33	77,56	79,78

Si la chloration de solutions de SH génère des quantités considérables de THM, l'utilisation de la bentonite conjointement au sulfate d'aluminium induit un abattement plus important des THM (Tableau 9).

Tableau 9 : Evolution des THM au cours de différents traitements des solutions de SH en eau distillée

Type de traitement	CHCl ₃ (µg/l)	CHCl ₂ Br (µg/l)
Eau préchlorée	102	5,4
Eau préchlorée + floculée	82,5	4,2
Eau préchlorée + floculée + bentonite	58,8	2,9
Eau préchlorée floculée postchlorée	93	-
Eau floculée + bentonite + postchlorée	20,9	-

III.3.2.2 Application à des eaux de surface

Les eaux de surface testées (Souk El Djemâa et Foum El Gherza) ont des qualités physico-chimiques pouvant être représentatives de celles du nord de l'Algérie et du sud du pays. Des essais préliminaires comparatifs ont montré que le sulfate d'aluminium était le coagulant le mieux adapté à la qualité de ces eaux.

Concernant les doses de bentonite utilisées comme adjuvants, elles sont apparues inférieures à celles en solutions synthétiques; ceci pouvant être attribué à l'intervention d'effets synergiques entre les constituants des eaux naturelles. Ce qui incite à croire qu'une optimisation du procédé est également nécessaire in-situ.

Toutefois, la bentonite s'est avérée particulièrement efficace pour l'abattement des précurseurs organiques de THM ainsi que les THM eux-mêmes lorsque l'eau est chlorée (Tableau 10).

Tableau 10 : Effets de la chloration sur la qualité des eaux flocuées

Paramètres	Eau préchlorée		Eau préchlorée coagulée		Eau coagulée post-chlorée		Eau coagulée + bentonite post-chlorée	
	SED	FEG	SED	FEG	SED	FEG	SED	FEG
Turbidité (NTU)	10	6	0,4	0,47	0,7	0,97	0,68	0,92
Matière organique (mgO ₂ /l)	5,6	4	2,9	2,8	1,5	2	1	1,4
PCCl ₂ (mgCl ₂ /l)	9,2	9,35	7,1	6,85	6,3	5,2	5,8	4,9
CHCl ₃ (µg/l)	62	38	54,5	30,8	23	19,2	18,5	12,8

IV. ELIMINATION DE FLUORURES PAR DES PROCÉDES DE FLOCCULATION ET D'ADSORPTION

Il s'agit d'étudier les possibilités d'élimination du fluor dont la toxicité chronique peut constituer un sérieux problème de santé publique.

Grâce à un échantillonnage assez exhaustif des forages des régions de Touggourt, Ouargla, El Oued et Biskra, l'évaluation des teneurs en fluor a été effectuée pour différents niveaux aquifères (nappes phréatiques, des sables et des calcaires, albiennes).

IV.1. Protocole expérimental

La campagne d'échantillonnage a été entreprise durant la période de Décembre 1996 à Octobre 1997. Les paramètres de qualité sont dosés selon les normes AFNOR et le fluor par la méthode potentiométrique en utilisant une électrode spécifique.

Les essais de défluoruration sont réalisés au moyen d'un flocculateur de laboratoire que ce soit en utilisant la chaux ou le sulfate d'aluminium. Les solutions synthétiques de NaF sont préparées par dilution soit dans l'eau distillée, soit dans une eau minéralisée (eau de Drauh). Les eaux naturellement fluorées proviennent de forages captant les nappes du complexe terminal et sont destinées à l'AEP.

IV.2. Résultats et discussion

IV.2.1. Qualité des eaux souterraines du Sahara septentrional et excès de fluor

L'exploitation des résultats nous a renseigné sur la qualité des eaux de la région du Sahara septentrional oriental. Certaines de ces caractéristiques sont en accord avec les données de la bibliographie (*Azout et Abraham, 1978 ; Achour, 1990*). En particulier, les eaux des nappes albiennes sont apparues de meilleure qualité que les nappes du complexe terminal (minéralisation totale, fluor,...) (Tableau 11).

Tableau 11 : Valeurs minimales et maximales des teneurs en fluor dans les différentes nappes de la zone orientale du Sahara septentrional

Région	Nature de la nappe	Fluor (mg/l)	
		Valeur minimale	Valeur maximale
Ouargla	Phréatique	0,14	3,05
	Miopliocène	1,22	2,26
	Sénonien	1,22	2,20
	Albien	0,56	0,65
El Oued	Phréatique	2,56	5,21
	Pontien	1,29	2,81
	Albien	0,36	0,80
Touggourt	Miopliocène	2,04	3,01
	Albien	0,50	0,70
Biskra	Phréatique	1,07	2,94
	Miopliocène	1,33	1,49
	Eocène	2,01	2,63
	Albien	0,65	-

Concernant les nappes les plus exploitées actuellement, les teneurs en fluor dépassent 1 mg/l et peuvent dépasser 3 mg/l.

Pour la nappe des sables du Miopliocène, une carte d'isoteneurs en fluor a montré que les eaux les plus chargées se situaient dans la région de Touggourt (figure 11). Compte tenu du contexte géologique (PNUD, 1983), nous pouvons supposer que les formations argilo-sableuses, voire calcaires pourraient

contribuer à l'enrichissement des eaux en fluor par des phénomènes de dissolution des roches et d'échange de base.

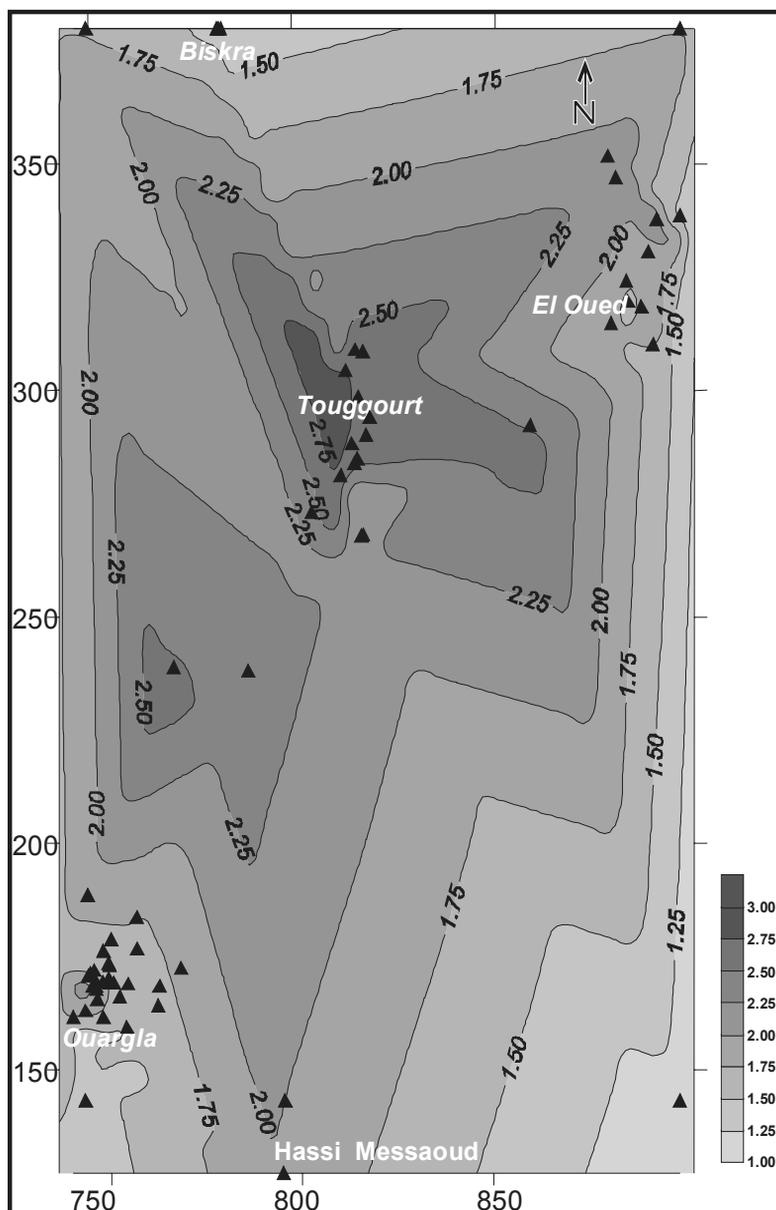


Figure 11 : Répartition des teneurs en fluorures (mg/l) dans la nappe du Miopliocène du Sahara septentrional oriental. (▲) Points de prélèvement.

IV.2.2. Essais de défluoruration en solutions synthétiques de NaF

Notre choix s'est porté sur la précipitation chimique à la chaux et sur la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sur la base d'une revue bibliographique présentant les différentes méthodes de défluoruration (Dernaucourt, 1980 ; N'Dao et al., 1992 ; Rabosky et Miller, 1974).

Une première étape menée sur des solutions synthétiques d'eau distillée ou d'eau de Drauh dopées en NaF a permis de montrer que l'élimination du fluor était fortement dépendante de la teneur initiale en cet élément. Les procédés deviennent par ailleurs peu intéressants pour de fortes teneurs dépassant 5 à 6 mg/l (figures 12 et 13). Ils entraînent également une baisse de la dureté, de l'alcalinité (TAC) et une variation du pH.

Dans le cas de la précipitation chimique à la chaux, le mécanisme prédominant serait une adsorption des ions fluorures sur la magnésie formée alors que la rétention du fluor se fait par adsorption sur le précipité $Al(OH)_3$ lorsque l'agent défluorant est le sulfate d'aluminium.

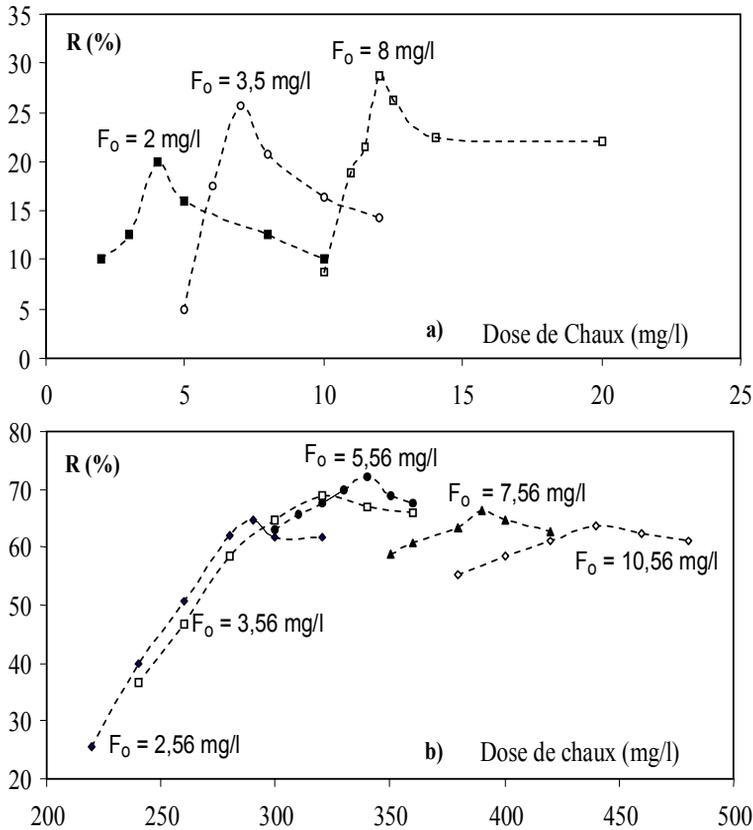


Figure 12 : Evolution du rendement de défluoruration en fonction des doses de chaux pour des teneurs (F_0) variables en fluor. a) Eau distillée ; b) Eau de Drauh

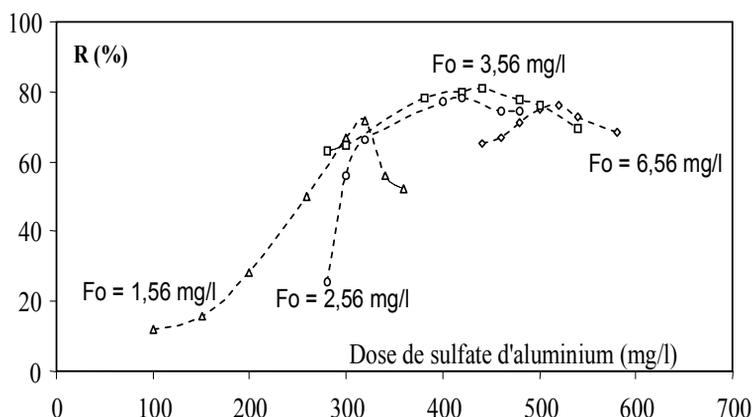


Figure 13 : Evolution des rendements de défluoruration par le sulfate d'aluminium pour des teneurs variables en fluor

IV.2.3. Application à des eaux naturelles fluorées

Afin de confirmer les résultats obtenus sur solutions synthétiques, la seconde étape a eu pour objectif l'application de chacun des procédés sur des eaux de forage fluorées (figures 14 et 15).

La comparaison des deux procédés montre que les doses de réactifs à utiliser sont élevées mais qu'il est possible de ramener les teneurs en fluor à des valeurs conformes aux normes. Les rendements d'élimination sont assez voisins par les deux procédés mais de meilleures teneurs résiduelles sont obtenues lors de l'application du traitement à la chaux. De plus, il faut signaler que le sulfate d'aluminium est à utiliser avec prudence soit en raison de l'augmentation de la teneur en sulfates ou en aluminium soit en raison de sa disponibilité et du coût du réactif.

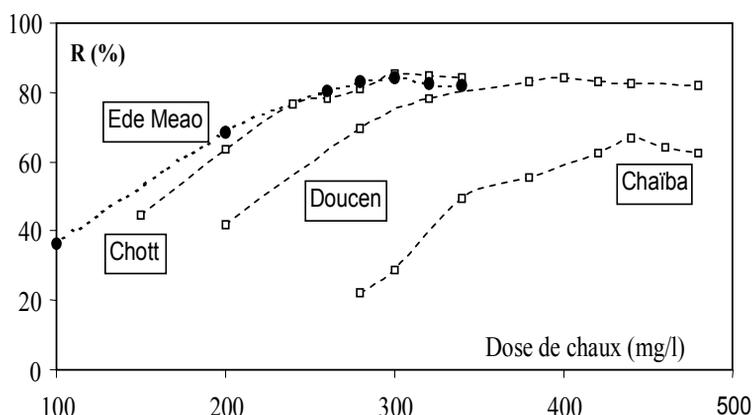


Figure 14 : Rendements de défluoruration des eaux naturelles en fonction des doses de chaux

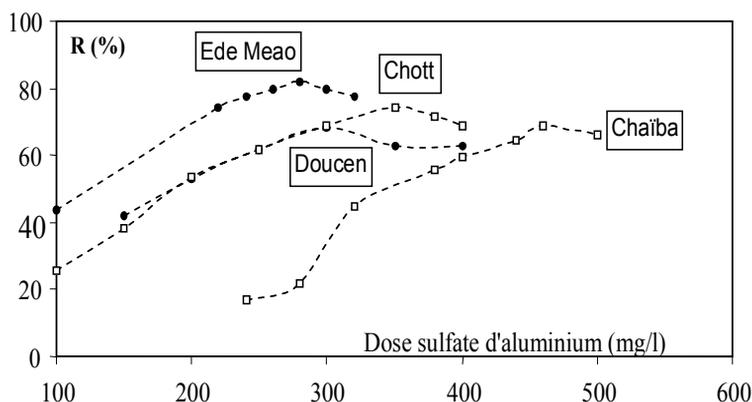


Figure 15 : Rendements de défluoruration des eaux naturelles en fonction des doses de sulfate d'aluminium

V. CONCLUSION

L'étude a été axée sur les possibilités d'élimination de la matière organique des eaux de surface sous différentes formes (états dispersés ou dissous) ainsi que certains éléments minéraux, en particulier le fluor présent en excès dans les eaux souterraines du Sahara septentrional oriental.

Pour chaque aspect de l'étude, les essais se sont déroulés sur des solutions synthétiques de composés organiques ou minéraux dans des milieux de minéralisation variable. La finalité de l'étude a été l'application des résultats obtenus et leur interprétation dans le cas spécifique des eaux naturelles algériennes.

Nous avons pu déduire ces principales conclusions :

Concernant la chloration, les composés organiques testés sont apparus comme très réactifs vis-à-vis du chlore quelque soit la minéralisation du milieu de dilution. La réactivité a semblé fortement dépendre de certains paramètres réactionnels (pH, taux de chloration, temps de contact) mais aussi des proportions relatives en éléments minéraux promoteurs (ammoniac) ou inhibiteurs (chlorures, sulfates). Les potentiels de réactivité (consommation en chlore, formation de THM, TOX) des eaux de surface testées ont pu être expliqués par la variabilité de la nature et la quantité de la charge organique et la composition de la matrice minérale.

Afin de remédier aux inconvénients dus aux réactions secondaires de la chloration, les essais d'optimisation de la floculation et de l'adsorption sur bentonite ont été effectués dans un premier temps sur des solutions synthétiques de composés organiques. Le pourcentage d'élimination des composés étudiés dépend alors de la structure et des dimensions du composé organique.

Ainsi, l'élimination des composés simples (phénol, résorcinol) est médiocre par floculation au sulfate d'aluminium. Par contre, l'élimination des SH est

importante et obéit à une stœchiométrie entre la teneur initiale des SH et la dose optimale du coagulant, quelque soit la minéralisation du milieu de dilution. Les éléments minéraux présents dans une eau peuvent induire des mécanismes de floculation faisant intervenir les différentes espèces hydrolysées de l'aluminium (complexation, adsorption, ...).

De même, la minéralisation du milieu et notamment les cations bivalents relatifs à la dureté ont notablement amélioré la rétention des SH sur la bentonite par des effets de pontage ou de complexation. Ces phénomènes de surface apparaîtraient surtout durant la phase rapide de la réaction d'adsorption.

Une combinaison de la floculation au sulfate d'aluminium et de la bentonite, introduite après le coagulant, afin qu'elle conserve son pouvoir adsorbant, permet d'améliorer les rendements d'élimination de la matière organique, particulièrement en milieu minéralisé. Cette combinaison a semblé également intéressante pour limiter la formation des THM résultant d'une chloration.

En ce qui concerne l'étude des procédés de floculation et d'adsorption dans le cadre de l'élimination du fluor, nous avons dans un premier temps tenté de délimiter géographiquement et géologiquement le risque fluoritique. Il est apparu que la zone orientale du Sahara septentrional était la plus exposée à ce risque de fluorose endémique. Dans les nappes du complexe terminal, les teneurs en fluor dépassent dans tous les cas 1mg/l et présentent des minéralisations et des duretés élevées, en particulier dans la région de Touggourt.

Notre choix des procédés de défluoruration s'est orienté vers la précipitation chimique à la chaux et la floculation au sulfate d'aluminium dont le principe est la formation de précipités susceptibles d'adsorber le fluor en solution.

Les résultats obtenus ont montré l'efficacité des deux procédés à des rendements appréciables mais au prix de doses élevées de réactifs et selon la teneur initiale en fluor. Mais la présence de fortes teneurs en magnésium dans les eaux de la région considérée et le risque de dégradation de la qualité finale de l'eau par le sulfate d'aluminium permet de porter le choix vers la précipitation chimique à la chaux.

Proposés à partir d'essais en laboratoire, ces procédés devront à l'avenir être testés et optimisés sur des installations pilotes fonctionnant en continu, voire même sur des sites réels de stations dans certaines agglomérations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABDELOUAHAB, C., AIT-AMAR, H., OBRETE NOV, T.Z., GAID, A. (1987), Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles (Cd II et Zn II), Rev. Int. Sci. eau, 3, 2, 33-40.
- ACHOUR, S. (1990), La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie – Etude de l'excès en fluor, Tribune de L'Eau, 42, 542, 53-57.

- ACHOUR, S., MOUSSAOUI, K. (1993), La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, *Environ. Technol.*, 14, 885-890.
- APHA, AWWA, WPCF (1989), Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed., Washington, D.C. American Public Health Association, 1451 p.
- AZOUT, B., ABRAHAM, J. (1978), Existence et causes des fluoroses humaines dans la région d'El Oued, *Annales de l'INA, Alger*, Vol.VIII, 3, 5-12.
- BOUARICHA, K. (1971), Contribution à l'étude de l'intoxication fluorée – Chronique osseuse dans la région du Souf (Algérie), Thèse de Doctorat en Médecine, Université d'Alger.
- DERNAUCOURT, J.C. (1980), La défluoruration des eaux potables, *T.S.M. L'eau*, 75, 3, 135-139.
- DORE, M. (1989), Chimie des oxydants, traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- IOANNOU, A., DIMIRKOU, A., DOULA, M. (1994), Phosphate sorption by calcium bentonite as described by commonly used isotherms, *Commun. Soil. Sci. plant. Anal.*, 25, 13, 2299-2312.
- LEGUBE, B., XIONG, F., CROUE, J.P., DORE, M. (1990), Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises, *Rev. Sci. Eau*, 3, 399-424.
- MARCHAL, R., BARRET, J., MAUJEAN, A. (1995), Relations entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, *Journal Int. des Sciences de la vigne et du vin*, 29, 1, 27-42.
- MAZET, M., ANGBO, L., SERPAUD, B. (1990), Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium préformés, *Wat. Res.*, 24, 12, 1509-1518.
- MEIER, J.R. (1988), Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutat. Res.*, 196, 211-245.
- MORRIS, R.D., AUDET, A.M., ANGELILLO, I.F. (1992), Chlorination, chlorination by-products and cancer : A meta-analysis, *Am. J. Public Health*, 82, 7, 955-963.
- N'DAO, L., LAGAUDE, A., TRAVI, Y. (1992), Défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium, *Sciences et Techniques de l'Eau*, 26, 243-249.
- NORWOOD, D.L., THOMPSON, G.P., ST AUBIN, J.J. (1985), By-products of chlorination : Specific compounds and their relationship to total organic halogen, Michigan, Lewis Pub., INC/Drinking Water res. Found., 109-121.
- O.M.S. (1985), Fluor et fluorures, critères d'hygiène de l'environnement, 36, Genève, 150 p.
- PNUD (1983), Actualisation de l'étude des ressources en eau du Sahara septentrional, Rapport final, RAB/80/011.
- RABOSKY, J.G., MILLER, J.P. (1974), Fluoride removal by lime precipitation and alum and polyelectrolyte coagulation, 29th Annual Purdue Indust. Waste. Conference.
- VAN BENSCHOTEN, J.E., EDZWALD, J.K. (1990), Chemical aspects of coagulation using aluminium salts, *Wat. res.*, 24, 12, 1527-1535.