

II-1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressé à l'élimination du cadmium et des phosphates par des procédés de précipitation chimique à la chaux et par coagulation floculation au sulfate d'aluminium.

Concernant le cadmium, les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques préparées par dissolution du métal aussi bien dans l'eau distillée que dans des eaux naturelles (souterraines et superficielles). Quant aux phosphates, seule l'eau distillée a été utilisée comme milieu de dilution.

Au cours des essais réalisés sur le cadmium et les phosphates, différents paramètres réactionnels ont été testés (doses de réactifs, pH, teneur initiale de l'élément, présence de sels minéraux).

II-2 Procédure expérimentale

II-2-1 Préparation des solutions

II-2-1-1 Solution mère de cadmium

La solution mère de cadmium est préparée à raison de 1 g/l de cadmium en faisant dissoudre 1,631 g de chlorure de cadmium CdCl_2 à 99 % de pureté (Produit ALDRICH) dans un litre d'eau distillée ou d'eau minéralisée. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives soit pour établir l'étalonnage de l'électrode spécifique au cadmium, soit pour la préparation des solutions synthétiques de cadmium utilisées dans le cadre des essais.

II-2-1-2 Solution mère de phosphates

Nous avons préparé une solution mère d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) à 1 g de PO_4^{3-} / litre d'eau distillée. Par dilution de cette solution à 5 mg de PO_4^{3-} /l, nous avons préparé les solutions synthétiques d'eau distillée utilisées lors des essais de précipitation.

II-2-1-3 Solutions mères de chaux et de sulfate d'aluminium

La solution mère de chaux a été préparée sous forme d'un lait de chaux à 10 g/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et agitée constamment. Celle du sulfate d'aluminium a été préparée à raison de 10 g/l en utilisant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$.

II-2-2 Description des milieux de dilution

II-2-2-1 Milieux de dilution du cadmium

Afin de réaliser nos essais, nous avons utilisé d'une part l'eau distillée et d'autre part des eaux minéralisées provenant de la région de Biskra. Les eaux souterraines ont été prélevées au niveau des forages de Fontaine des gazelles, Sidi Khelil, et El-Alia alors que les eaux de surface l'ont été au niveau des barrages Fom- El- Gherza, situé au pied des massifs des Aurès, à 18 km à l'Est de Biskra et Fontaine des gazelles, situé à El-Outaya, à 29 km au Nord de Biskra.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux minéralisées sont présentées dans le tableau 53.

Tableau 53: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution du cadmium

Paramètre	Eaux souterraines			Eaux de surface (Eaux de barrages)	
	Fontaine des Gazelles	Sidi Khelil	El-Alia	Fontaine des Gazelles	Fom El- Gherza
pH	7,7	7,65	7,3	7,62	7,25
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	725	1330	4910	1157	1168
TH ($^{\circ}\text{F}$)	50	86	208	88	112
Ca^{2+} (mg/l)	160	224	400	216	288
Mg^{2+} (mg/l)	24	72	259	52	96
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	22	18	21	9	8
Cl ⁻ (mg/l)	70	135	400	110	100
SO_4^{2-} (mg/l)	93	580	1200	465	200
Turbidité (NTU)	-	-	-	4,2	3,2
Matières organiques (Absorbance à 254 nm)	-	-	-	0,084	0.057
Cd^{2+} ($\mu\text{g}/\text{l}$)	nd	nd	nd	4	9

nd : non détecté

II-2-2-2 Milieux de dilution des phosphates

Pour la préparation des solutions synthétiques de phosphates nous avons utilisé l'eau distillée dont les caractéristiques sont données dans le tableau 17.

II-2-3 Méthodes de dosage

II-2-3-1 Dosage du cadmium

Le cadmium en solution a été dosé en utilisant une méthode potentiométrique grâce à une électrode spécifique. L'ensemble de l'appareillage se présente comme suit :

- Un pH mètre- potentiomètre de terrain (pH 96 WTW).
- Un support complet d'électrodes
- Une électrode de référence au chlorure d'argent (ELIT 001 AgCl 56113).
- Une électrode spécifique aux ions cadmium (ELIT 8241 Cd²⁺ 55670).
- Un agitateur magnétique (Ficher Brand). Remarquons que l'agitation de la solution à analyser accélère la réponse de l'électrode.

Pour les échantillons à analyser, nous utilisons des bechers en matière plastique de capacité 50 ml. La conservation des solutions étalons nécessite des fioles jaugées de même matière.

L'utilisation du verre est déconseillée afin d'éviter l'absorption des ions cadmium.

L'étalonnage de l'électrode spécifique est effectué à l'aide d'une série de solutions étalons dont les concentrations en cadmium sont connues ($4 \cdot 10^{-3}$ à 50 mg/l). La force ionique de l'échantillon à doser est maintenue constante en ajoutant une solution tampon ISAB à 5 M de NaNO₃. Un millilitre de cette solution est ajouté à 50 millilitres de l'échantillon à doser. Pour chaque concentration en ions cadmium, nous pouvons effectuer la lecture du potentiel (en mV) correspondant sur le potentiomètre. La figure 36 présente un exemple du résultat de l'étalonnage de l'électrode au cadmium.

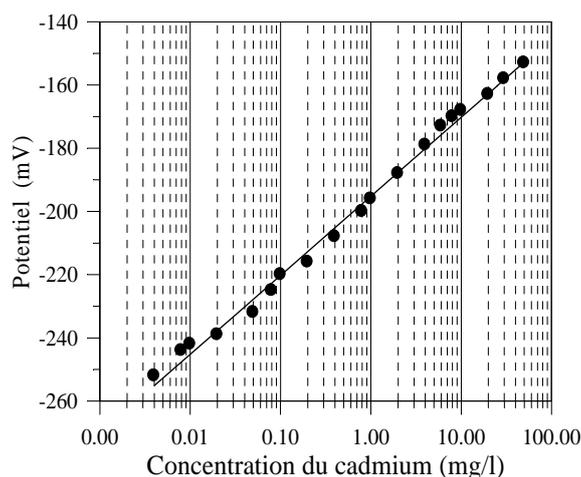


Figure 36 : Courbe d'étalonnage de la mesure du cadmium

L'ajustement des points expérimentaux apparaissant dans le tableau 4 en annexe, par la méthode des moindres carrés non linéaires, aboutit à la relation suivante avec un coefficient de corrélation égal à $R^2 = 0,994$.

$$E = 24,9801 \text{ Log} (\text{Cd}^{2+}) - 195,157$$

E: Potentiel en mV

Cd^{2+} : Concentration en cadmium en mg/l.

II-2-3-2 Dosage des phosphates

Pour déterminer la teneur des ions PO_4^{3-} dans les échantillons d'eau, nous avons opté pour la méthode colorimétrique. Il s'agit d'une méthode rapide et facile à utiliser.

Le dosage s'effectue grâce à un photomètre PALINTEST réglé à une longueur d'onde de 640 nm, la gamme de mesure varie de 0 à 4 mg/l. A 10 ml de chaque échantillon on ajoute successivement les pastilles N°1 LR et N°2 LR puis on attend 10 minutes pour lire le résultat.

II-2-3-3 Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau

Nous avons déterminé les paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, TH, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) des solutions aqueuses en suivant les méthodes standard d'évaluation de la qualité résumés précédemment (Cf. Tableau 17).

Concernant la turbidité, nous l'avons mesurée par la méthode néphélométrique à l'aide d'un turbidimètre (HACH) à cellule photo-électrique. Les résultats seront exprimés en unité de turbidité néphélométrique (N.T.U).

L'évaluation des composés organiques est réalisée par la mesure de la densité optique (DO) ou de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un appareil UV-visible WPA LIGHT WAVE, le trajet optique étant de 1cm avec des cuves en quartz. La longueur d'onde utilisée est de 254 nm.

II-2-4 Description des essais

Afin de réaliser les essais de précipitation chimique à la chaux ou de coagulation floculation au sulfate d'aluminium pour l'élimination du cadmium ou des phosphates, nous avons utilisé des bechers en plastiques de 500 ml de solution synthétique où nous avons introduit des doses croissantes de réactifs ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O})$). Ceci, en prélevant des volumes différents à partir de la solution mère du réactif considéré. Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min.

Au cours de notre étude, les solutions enrichies en cadmium ou en phosphates et l'un des réactifs déjà cités 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 de 17 minutes. Après une décantation de 30 minutes, on prélève de chaque becher un échantillon pour pouvoir mesurer la teneur de cadmium ou de phosphates ainsi que le pH.

II-2-4-1 Essais d'élimination du cadmium

a) Précipitation chimique à la chaux

Nous avons réalisé les essais de précipitation chimique à la chaux sur des solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées dopées par du CdCl_2 .

Les solutions synthétiques d'eau distillée ont été préparées en dopant cette eau par du CdCl_2 à des teneurs de 5 à 50 mg de Cd^{2+}/l .

L'effet de la minéralisation totale sur l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux a été étudié sur des eaux souterraines et des eaux de barrages provenant de la région de Biskra et dopées par 20 mg/l de cadmium. Nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel

en fonction de la dose de chaux introduite dans chaque eau. Des doses croissantes de chaux ont été introduites variant de 10 à 800 mg/l.

b) Coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Sur solutions synthétiques d'eau distillée, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en cadmium (5 à 50 mg/l) en faisant varier la dose de sulfate d'aluminium de 10 à 100 mg/l pour chaque solution traitée. L'effet du pH initial (4 à 10) a été également testé sur une solution synthétique d'eau distillée contenant initialement 20 mg/l de cadmium en introduisant dans un premier temps une dose constante de sulfate d'aluminium (10 mg/l). Les mêmes essais ont été ensuite réalisés sans ajout du coagulant.

Les solutions synthétiques d'eaux minéralisées ($C_{Cd} = 20$ mg/l) ont été préparées de la même manière que dans le cas de la précipitation chimique à la chaux. Le traitement de ces solutions a été réalisé en introduisant des doses variables de sulfate d'aluminium allant de 10 à 80 mg/l.

II-2-4-2 Essais d'élimination des phosphates

a) Précipitation chimique à la chaux

Sur solutions synthétiques d'eau distillée de 5 mg de PO_4^{3-} / litre, nous avons en premier lieu introduit des doses variables de chaux allant de 20 à 700 mg/l afin de déterminer la dose optimale de chaux.

Nous avons ensuite étudié l'effet de la teneur initiale (0 à 600 mg/l) en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} séparément, en présence de 5 mg de PO_4^{3-} / l, en introduisant une dose constante de chaux (50 mg/l). Les sels utilisés sont respectivement ($CaCl_2, 2 H_2O$) et ($MgCl_2, 6 H_2O$) dont les solutions mères sont préparées à raison de 10 g d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} par litre.

b) Coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Nous avons réalisé les essais d'élimination de 5 mg de PO_4^{3-} /l en solutions synthétiques d'eau distillée par coagulation floculation en fixant le pH pendant le traitement (4, 6 et 9). Le pH des solutions a été maintenu constant durant les essais en utilisant les solutions de NaOH et HCL 0,1 N. Pour chaque cas, la dose de sulfate d'aluminium a été variée de 0 à 800 mg/l.

II-3 Résultats des essais d'élimination du cadmium

II-3-1 Elimination du cadmium en solutions synthétiques d'eau distillée

II-3-1-1 Précipitation chimique à la chaux

Afin d'observer l'influence de la concentration initiale en cadmium (Cdo) sur l'élimination de cet élément par précipitation chimique à la chaux, nos essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques avec des concentrations en cadmium variant de 5 à 50 mg/l. Pour chaque solution, des doses croissantes de chaux (10 à 800 mg/l) sont introduites. En fin de traitement, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel ainsi que le pH.

Les résultats que nous avons obtenus au cours de nos essais apparaissent sur la figure 37. A partir de ces résultats, nous pouvons constater une diminution du cadmium résiduel (Cdr) en augmentant la dose de chaux introduite quelle que soit la teneur initiale en cadmium. Pour des doses de chaux variant de 10 à 200 mg/l, l'abattement du cadmium semble brusque. Au-delà de 200 mg/l de chaux, la diminution devient moins prononcée. La meilleure élimination du cadmium correspondante à la teneur limite recommandée par l'OMS (3 µg/l) n'est observée qu'aux doses de chaux dépassant 200 mg/l (Tableau 54).

Les rendements d'élimination du cadmium (R %) semblent importants pour les différentes teneurs en cadmium même à des faibles doses de chaux.

Nous remarquons aussi que les doses de chaux expérimentales ne correspondent pas à une stoechiométrie stricte de la réaction d'élimination du cadmium. Pour les fortes doses de chaux l'efficacité du procédé devient quasiment constante quelque soit la teneur initiale du cadmium.

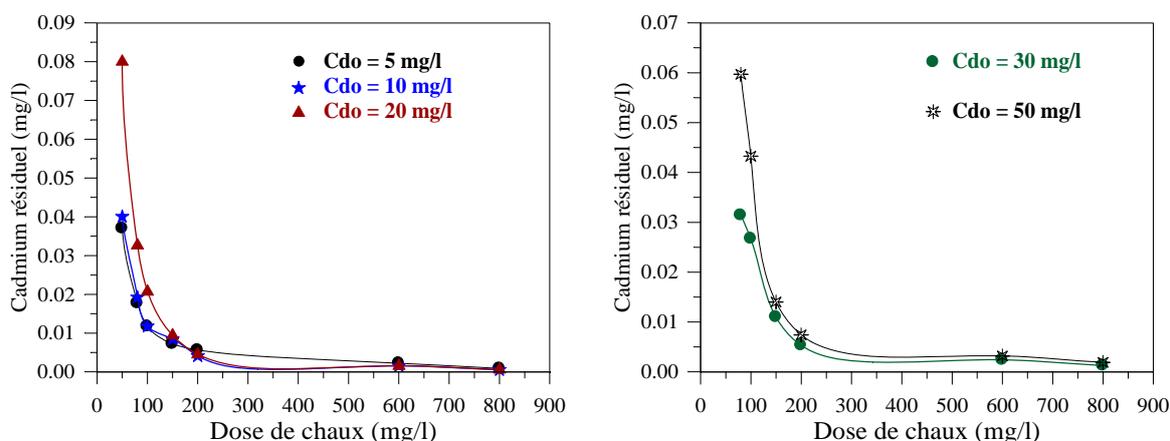


Figure 37 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux pour différentes concentrations initiale en cadmium en eau distillée

Tableau 54 : Résultats d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en solutions synthétiques d'eau distillée

			Teneur initiale en cadmium (mg/l)				
			5	10	20	30	50
Dose de chaux (mg/l)	10	Rendement (%)	70,62	63,32	59,59	45,43	20,88
		pH	9,01	9,50	8,7	8,52	7,48
	40	Rendement (%)	98,18	99,29	99,28	99,31	93,92
		pH	10,82	10,78	10,43	10,29	9,35
	200	Rendement (%)	99,89	99,96	99,98	99,98	99,98
		pH	12,1	12,00	11,88	11,48	11,31
	600	Rendement (%)	99,96	99,98	99,99	99,99	99,99
		pH	12,57	12,48	12,03	11,94	11,78

Rappelons que l'introduction de la chaux dans une eau distillée contenant seulement du cadmium sous forme de Cd^{2+} aboutit à la précipitation de l'hydroxyde du cadmium (Kemmer, 1984; Tchobanoglous et al., 2003) suivant la réaction:



Selon plusieurs études (USEPA, 1977; Semerjian et al., 2002; Tchobanoglous et al., 2003), la formation de Cd(OH)_2 est conditionnée par l'augmentation du pH assurée durant ces essais par l'ajout de doses croissantes de chaux. Pour chaque solution de cadmium traitée, les pH augmentent avec l'accroissement de la dose de chaux et cette augmentation est accompagnée par une amélioration du rendement d'élimination du cadmium. Les valeurs optimales de cette précipitation sont obtenues dans une gamme de pH variant entre 11 et 12.

La concentration initiale en cadmium semble néanmoins avoir une influence sur le traitement car l'augmentation de celle-ci exige une dose de chaux plus élevée afin d'atteindre le pH optimal de formation de l'hydroxyde de cadmium.

En plus de la précipitation de l'hydroxyde du cadmium, les rendements d'élimination du cadmium obtenus pourraient s'expliquer par l'intervention d'autres phénomènes tels que la co-précipitation du cadmium avec les carbonates de calcium précipités suivant la réaction (Semerjian et al., 2002):



Le carbonate de calcium formé peut également faire augmenter la masse des floccs afin de faciliter leur décantation.

II-3-1-2 Coagulation floculation au sulfate d'aluminium

a) Détermination de la dose optimale de sulfate d'aluminium

Comme dans le cas de la précipitation chimique à la chaux, nous avons appliqué ce traitement sur des solutions synthétiques d'eau distillée enrichie par le cadmium. Pour des teneurs en cadmium variant de 5 à 50 mg/l, nous avons introduit des doses croissantes du coagulant allant de 10 à 100 mg/l. Nous avons ensuite suivi la variation du cadmium résiduel et le pH final pour tous les échantillons traités.

Sur la figure 38, nous représentons l'évolution du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium pour différentes teneurs initiales en cadmium

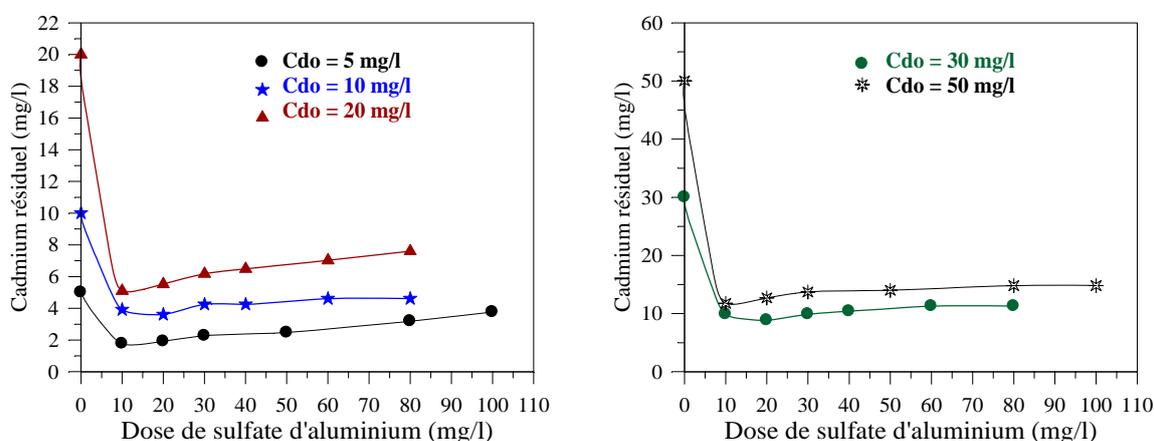


Figure 38 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium pour différentes concentrations en cadmium en eau distillée

Ces résultats nous permettent d'apporter les remarques suivantes :

- Quelle que soit la teneur initiale en cadmium, le cadmium résiduel diminue d'une façon brusque jusqu'à la teneur optimale puis augmente d'une façon moins marquée.
- Quelle que soit la teneur initiale en cadmium testée, la valeur limite admissible de cadmium n'est jamais atteinte pour les meilleurs rendements obtenus.
- La teneur initiale en cadmium n'a pas une influence sur le déroulement de traitement, ce qui explique la quasi-constance de la dose optimale de sulfate d'aluminium (10 à 20 mg/l) pour les différentes concentrations initiales en cadmium (5 à 50 mg/l). Comme le montre les résultats du tableau 55, les rendements d'élimination varient peu (de 64,78 à 76,49 %) en fonction de la teneur initiale en cadmium.
- Pour une même concentration en cadmium, l'ajout progressif des doses du coagulant conduit à l'abaissement du pH.

Tableau 55 : Résultats d'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en solutions synthétiques d'eau distillée

		Teneur initiale en cadmium (mg/l)					
		5	10	20	30	50	
Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	10	Rendement (%)	64,77	60,85	74,51	67,04	76,49
		pH	6,19	5,81	6,78	6,1	6,14
	20	Rendement (%)	61,67	63,91	72,39	70,56	74,62
		pH	5,3	5,61	6,21	5,73	5,75
	30	Rendement (%)	54,64	57,53	69,15	67,04	72,58
		pH	5,24	5,48	5,85	4,58	5,52
	80	Rendement (%)	36,44	53,94	61,99	62,43	70,40
		pH	4,07	5,18	5,16	4,34	4,26

La baisse du pH après ajout de doses croissantes de sulfate d'aluminium peut s'expliquer par la libération d'ions H^+ lors de l'hydrolyse de ce sel.

Avant d'atteindre l'optimum d'élimination du cadmium, le pH des solutions traitées se trouve dans la gamme 5,81 et 6,78, ainsi l'hydroxyde d'aluminium peu soluble ($Al(OH)_3$) se trouve à des concentrations importantes dans la solution. Ce qui explique l'amélioration du rendement

Dans le souci d'améliorer le rendement d'élimination du cadmium, obtenu par coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nous avons testé pour une solution synthétique d'eau distillée dopée à 20 mg /l de cadmium l'emploi de la chaux ainsi que de la bentonite de Mostaghanem comme adjuvant de floculation en présence de 10 mg/l de sulfate d'aluminium (Ouanoughi et al., 2004). Nous avons constaté que l'introduction de chaque adjuvant de floculation (chaux ou bentonite) semble améliorer les rendements d'élimination du cadmium (Tableau 56). Le moment d'introduction de l'adjuvant influe sur le traitement, les meilleurs rendements sont obtenus lors de l'agitation rapide avant l'introduction du coagulant.

Tableau 56 : Résultats optima de l'élimination du cadmium en solutions synthétiques d'eau distillée par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en présence d'adjuvants (Cdo = 20 mg/l, Dose de sulfate d'aluminium = 10 mg/l) (Ouanoughi et al., 2004)

Traitement sans adjuvant		Moment d'introduction de l'adjuvant				
Paramètres		Type de l'adjuvant	Paramètres	Agitation rapide après coagulant	Agitation rapide avant coagulant	Agitation lente
Cdr (mg/l)	5,098	La chaux (20 mg/l)	Cdr (mg/l)	1,771	0,054	0,102
R (%)	74,5		R (%)	91,14	99,73	99,49
			pH	7,55	9,66	9,21
pH	6,78	La bentonite de Mostaghanem (200 mg/l)	Cdr (mg/l)	4,864	4,00	5,305
			R (%)	75,67	80,00	73,47
			pH	5,9	5,36	6,32

La chaux semble être un adjuvant puissant de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium. L'ajout progressif de la chaux libère des ions OH^- qui augmentent le pH du milieu, ce qui signifie par la suite l'accroissement de la précipitation des hydroxydes de cadmium et de carbonate de calcium. La légère amélioration du rendement d'élimination du cadmium apportée par l'utilisation de la bentonite de Mostaghanem en tant qu'adjuvant est expliquée par la rétention du cadmium sur la bentonite. Cette rétention semble s'effectuer selon plusieurs mécanismes compétitifs, le cadmium peut se comporter comme un cation échangeable. Les possibilités d'échange se produisent entre les ions Ca^{2+} et Cd^{2+} d'une part et entre les ions Mg^{2+} et Cd^{2+} d'autre part. Cd^{2+} peut également se complexer à des groupements fonctionnels à la surface de l'argile (Achour et Youcef, 2003; Youcef et Achour, 2004). Il reste à signaler que l'utilisation de la bentonite calcique de Mostaghanem en tant qu'adjuvant de la coagulation floculation pour l'élimination du cadmium reste moins efficace que l'utilisation de la chaux.

b) Effet du pH

Le pH est un facteur important qui conditionne les différentes réactions de précipitation et d'adsorption. Afin de faire apparaître jusqu'à quel point l'élimination du cadmium par coagulation floculation pouvait être affectée par ce paramètre, nous avons considéré deux séries d'essais. La première série a été effectuée en traitant une solution synthétique d'eau distillée contenant 20 mg/l de cadmium avec 10 mg/l de sulfate d'aluminium, dose considérée comme optimale lors des essais précédents, en tamponnant la solution à traiter à des valeurs différentes de pH (4, 6, 7, 8, 9 et 10). La deuxième série

d'essais est appliquée sur une solution contenant la même teneur en cadmium et en la tamponnant à quatre valeurs du pH (4, 7, 9,5 et 10) sans ajout de coagulant.

Le suivi du cadmium résiduel en fonction du pH initial (figure 39) dans les deux cas de traitement (en présence du coagulant et en son absence) montre clairement que les rendements d'élimination du cadmium peuvent être importants et sont en accroissement continu en fonction de l'augmentation du pH initial. Ce qui rejoint les constatations faites dans certains travaux (USEPA, 1977, Cousin, 1980) cités en bibliographie (Cf. I-2-5-4, partie II). Pour des pH supérieurs à 8, nous avons d'une part la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxydes car l'augmentation du pH limite la solubilité du cadmium (Tchobanoglous et al., 2003) et d'autre part, la formation des complexes suite à la réaction de neutralisation entre les ions Cd^{2+} et les polyanions ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$) formés lors de l'hydrolyse du sel d'aluminium. Par ailleurs, les teneurs résiduelles en cadmium correspondant restent loin de la valeur recommandée par l'OMS (3 $\mu\text{g/l}$) quel que soit le pH. Il apparaît également que les rendements obtenus en présence de sulfate d'aluminium sont supérieurs à ceux obtenus en son absence bien que la différence ne soit pas significative (Tableau 57)

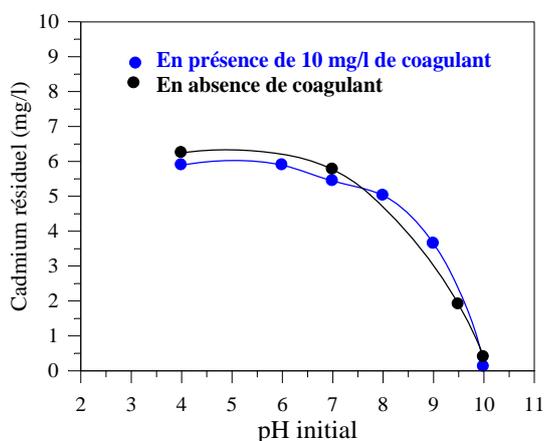


Figure 39 : Variation du cadmium résiduel en fonction du pH initial en eau distillée en présence et en absence de sulfate d'aluminium ($C_{\text{do}} = 20 \text{ mg/l}$)

Tableau 57: Effet du pH initial sur l'élimination du cadmium (Cdo= 20 mg/l) en solution synthétique d'eau distillée en présence et en absence de sulfate d'aluminium

En présence de 10 mg/l de sulfate d'aluminium						
pH initial	4	6	7	8	9	10
Cadmium résiduel (mg/l)	5,888	5,888	5,434	5,016	3,64	0,116
Rendement (%)	70,56	70,56	72,83	74,92	81,80	99,42
En absence de sulfate d'aluminium						
pH initial	4	7	9,5	10		
Cadmium résiduel (mg/l)	6,241	5,766	1,902	0,39		
Rendement (%)	68,79	71,17	90,49	98,05		

II-3-2 Elimination du cadmium en solutions synthétiques d'eaux minéralisées

Dans le but de faire apparaître l'impact de la composante minérale sur l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux ou au sulfate d'aluminium, nos essais ont concerné différentes eaux minéralisées de la région de Biskra, enrichies par du cadmium à teneur fixe (20 mg/l). Ces eaux regroupent des eaux souterraines destinées à l'alimentation en eau potable, il s'agit des eaux de forages de Sidi Khelil, Fontaine des Gazelles et d'El-Alia, et des eaux de surface qui sont des eaux des barrages Fontaine des Gazelles et Fom El-Gherza qui servent à l'irrigation. Les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble de ces eaux, qui sont regroupées dans le tableau 53, montrent que leurs conductivités sont élevées. Les fortes teneurs en calcium et magnésium reflètent une dureté importante supérieure à 50 °F. Par rapport aux eaux souterraines testées, les eaux de surface sont caractérisées par la présence d'une certaine turbidité due aux matières en suspension ainsi que la présence des matières organiques. Le cadmium a été détecté dans ces eaux et dépasse la norme de potabilité admise par l'OMS (3 µg/l).

Le traitement de chacune de ces eaux a été effectué en ajoutant des doses croissantes de chaux (entre 10 et 800 mg/l) ou de sulfate d'aluminium (entre 5 et 80 mg/l). Pour évaluer l'efficacité des deux procédés, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel ainsi que le pH des eaux traitées.

II-3-2-1 Précipitation chimique à la chaux

Le suivi du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux a abouti aux résultats présentés sur la figure 40. Au vu de ces résultats, il apparaît que la précipitation chimique à la chaux semble très efficace pour l'élimination du cadmium de ces eaux en atteignant des teneurs résiduelles en cadmium inférieures aux normes.

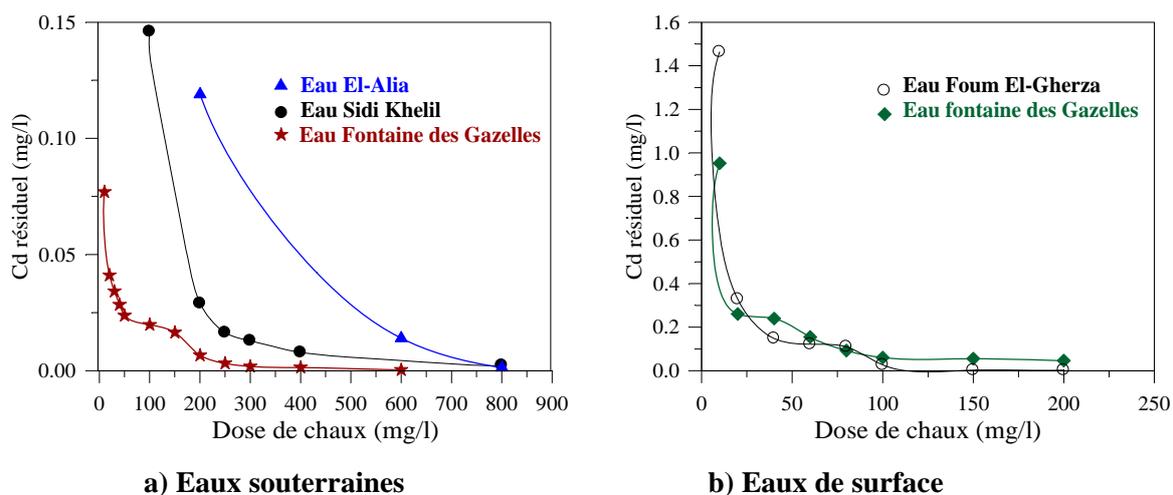


Figure 40: Effet de la dose de chaux sur l'évolution du cadmium résiduel des différentes eaux

Dans le cas des eaux souterraines, les meilleurs rendements d'élimination du Cadmium sont obtenus pour des doses de chaux variants de 250 à 800 mg/l, augmentant dans le même sens que la minéralisation totale des eaux considérées. Dans les eaux de surface, une teneur en Cadmium conforme aux normes de potabilité peut être obtenue pour des doses plus faibles en chaux. Le pH de toutes les eaux traitées augmente évidemment avec l'accroissement des doses de chaux introduites et se situe entre 10,17 et 11,7. Le tableau 58 récapitule les résultats obtenus sur solutions synthétiques d'eaux minéralisées et d'eau distillée.

Tableau 58 : Résultats des essais d'élimination du cadmium des solutions synthétiques d'eaux minéralisées et d'eau distillée par précipitation chimique à la chaux (Cdo = 20 mg/l)

		Avant traitement		Après traitement			
		Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Dose optimale de chaux (mg/l)	Cadmium résiduel ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Rendement (%)	pH
Eaux souterraines	Fontaine des gazelles	725	7,7	250	3,21	99,98	10,17
	Sidi Khelil	1330	7,67	600	2,36	99,99	11,7
	El-Alia	4910	7,3	800	1,37	99,93	10,96
Eaux de surface	Fontaine des gazelles	1157	7,62	200	46,6	99,77	10,9
	Foum El-Gherza	1168	7,25	150	3,08	99,85	10,75
Eau distillée		3,5	6,4	600	1,55	99,99	12,03

L'accroissement des doses optimales de chaux en fonction de la minéralisation totale des eaux souterraines peut s'expliquer par la présence de plusieurs phénomènes qui entrent en compétition avec l'élimination du cadmium tels que la précipitation de calcium sous forme de carbonate ou de sulfate, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium ou encore la précipitation de l'hydroxyde de fer si les ions de fer existent dans les eaux à traiter. Cependant, les précipités formés peuvent contribuer à la diminution du cadmium en le fixant sur leur surface. Dans le cas des eaux de surface, l'amélioration du rendement peut être due, en plus des mécanismes précités, à la complexation du cadmium avec les matières organiques en particulier les substances humiques de ces eaux sous forme de complexes stables (Cousin, 1980; Pommery et al., 1988; Juste, 1995). Selon cousin (1980), le cadmium est un élément présentant une affinité marquée pour les acides humiques. L'adsorption augmente avec le pH, 50 % du cadmium est fixé par les acides humiques sous forme échangeable et 50 % sous forme de complexes de coordination. Afin de mettre en évidence l'influence de la matière organique sur l'élimination du cadmium, nous avons traité une eau distillée dopée à 20 mg de Cd^{2+} / litre et contenant 5 mg/l de substances humiques. Comme le montrent les résultats de la figure 41 et du tableau 59, la dose de chaux qui permet d'atteindre la teneur limite admissible en cadmium est entre 40 et 50 mg/l en présence de substances humiques. Par contre, elle est

entre 200 et 600 mg/l dans le cas de l'eau distillée seule. Par ailleurs, le cadmium peut aussi être fixé par les matières en suspension (Bliefert, 2001).

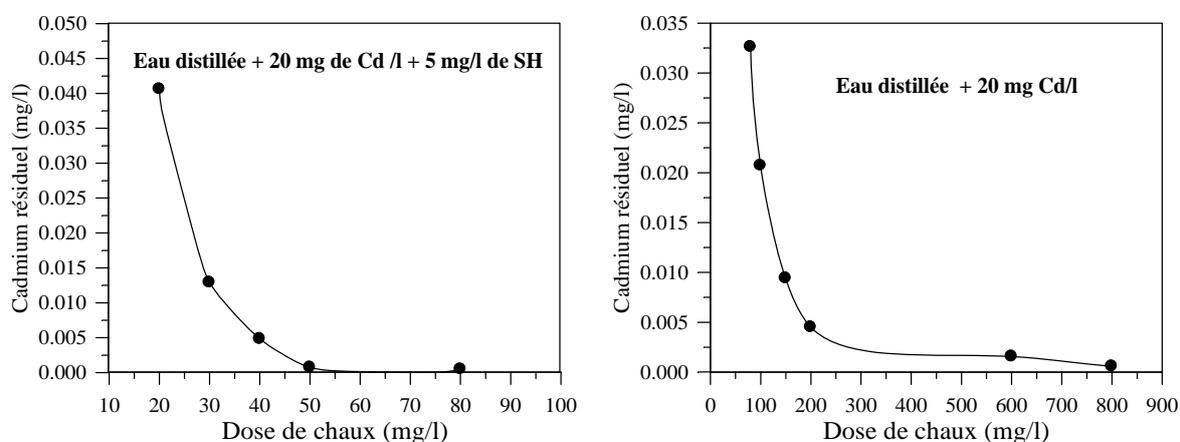


Figure 41 : Effet de la présence de la matière organique sur l'évolution du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux en eau distillée

Tableau 59 : Résultats optima de l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en solutions synthétiques d'eau distillée ($C_{do} = 20$ mg/l). Effet de la présence de la matière organique

	Sans substances humiques		En présence des substances humiques (5 mg/l)	
Dose de chaux (mg/l)	200	600	40	50
Cadmium résiduel (μg/l)	4,5	1,55	4,8	0,72
pH	11,88	12,03	11,12	11,53

II-3-2-2 Coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Les résultats obtenus en fin de traitement sont présentés sur la figure 42. D'après ces résultats, nous constatons que les faibles teneurs résiduelles en cadmium sont obtenus pour des doses de sulfate d'aluminium variant de 5 à 10 mg/l et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium demeure un procédé assez peu efficace vis-à-vis l'abattement du cadmium du fait que la teneur admissible n'est jamais atteinte. Cependant, en comparant ces résultats à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée (Tableau 60), il apparaît que la minéralisation totale contribue plus ou moins dans la réduction des teneurs en cadmium car les rendements d'élimination semblent assez importants et dépassent pour toutes les eaux traitées 72 %. Nous remarquons également que les rendements d'élimination s'améliorent avec l'augmentation de la minéralisation totale.

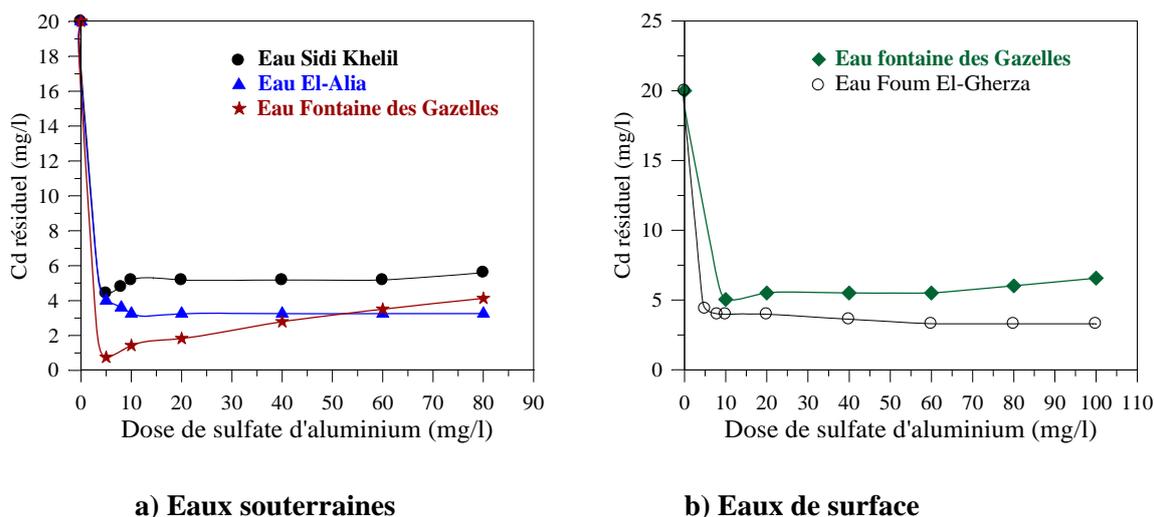


Figure 42 : Effet de la dose de sulfate d'aluminium sur l'évolution du cadmium résiduel des différentes eaux

Tableau 60: Résultats des essais d'élimination du cadmium des solutions synthétiques d'eaux minéralisées et d'eau distillée par coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Cdo = 20 mg/l, dose de sulfate d'aluminium = 80 mg/l)

		Avant traitement		Après traitement		
		Conductivité (μS/cm)	pH	Cadmium résiduel (mg/l)	Rendement (%)	pH
Eaux souterraines	Fontaine des gazelles	725	7,7	4,123	79,38	7,27
	Sidi Khelil	1330	7,67	5,599	72,01	7,47
	El-Alia	4910	7,3	3,242	83,79	7,03
Eaux de surface	Fontaine des gazelles	1157	7,62	6,015	69,92	6,72
	Foum El-Gherza	1168	7,25	3,29	83,55	6,69
Eau distillée		3,5	6,9	7,602	61,99	5,16

L'élimination du cadmium par coagulation-floculation en eaux naturelles minéralisées donne des teneurs résiduelles en cadmium inférieures à celles obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée. Cela peut s'expliquer par la stabilité du pH entre 6,5 et 7,5 du fait que ces eaux constituent des milieux tamponnés. Dans cet intervalle de pH, suite à la réaction d'hydrolyse de sulfate d'aluminium, la forme prédominante est l'hydroxyde d'aluminium qui

peut adsorber le cadmium. Pour les eaux souterraines, l'accroissement du rendement d'élimination en fonction de la minéralisation totale peut s'expliquer par la précipitation de certains composés qui contribuent à la rétention du cadmium ou l'aident à précipiter (phénomènes de co-précipitation) (Ouanoughi et al., 2004).

Dans le cas des eaux de surface, l'élimination du cadmium peut être expliquée, en plus de son adsorption sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ formé, par la complexation avec les matières organiques ou la rétention du cadmium par les matières en suspension tout comme lors du traitement par la chaux. Vu les caractéristiques physico-chimiques des eaux de surfaces utilisées (Cf. Tableau 53), il apparaît qu'elles sont moyennement turbides et contiennent des matières organiques. Selon les travaux menés par Rezeg (2004) en parallèle à nos essais, il s'est avéré que la coagulation floculation au sulfate d'aluminium de l'eau brute du barrage Fom El-Gherza a montré que la dose optimale de coagulant nécessaire pour l'élimination de la turbidité est égale à 30 mg/l. Par contre, la diminution des matières organiques exige une dose de sulfate d'aluminium plus importante, égale à 70 mg/l. Ce qui pourrait expliquer que l'abattement du cadmium nécessite des doses de coagulant supérieures à 70 mg/l. Afin de mettre en évidence la contribution des matières organiques dans l'abattement du cadmium, nous avons traité une eau distillée enrichie par 20 mg/l du cadmium et contenant 5 mg/l des substances humiques par des doses croissantes de sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus pour les faibles doses de coagulant semblent très proches de ceux obtenus en eau distillée seule (Figure 43 et tableau 61). Cependant, nous notons une nette détérioration des rendements lorsque les doses de sulfate d'aluminium dépassent 40 mg/l. Le coagulant pourrait préférentiellement se complexer aux substances humiques.

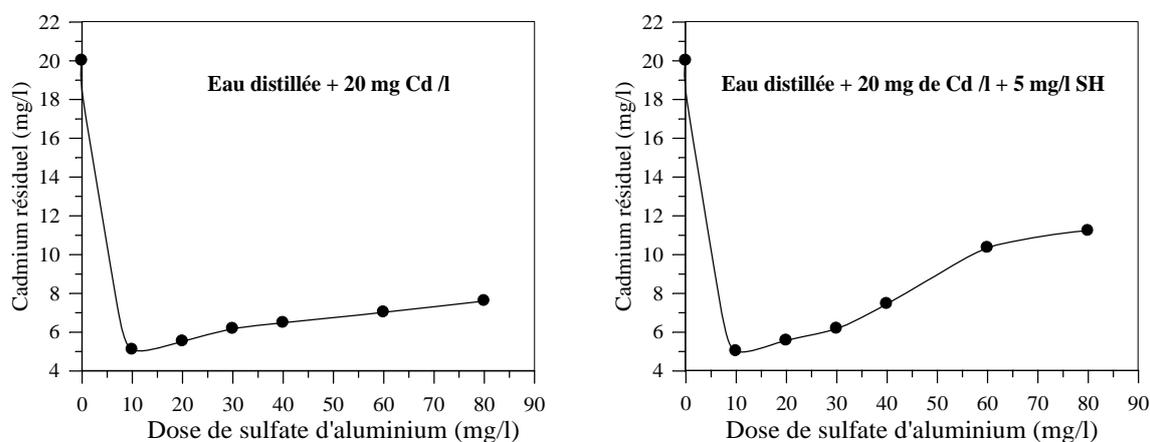


Figure 43 : Effet de la présence de la matière organique sur l'évolution du fluor résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium en eau distillée

Tableau 61: Résultats optima de l'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en solutions synthétiques d'eau distillée (Cdo = 20 mg/l). Effet de la présence de la matière organique

	Sans substances humiques			En présence des substances humiques (5 mg/l)		
	10	40	80	10	40	80
Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	10	40	80	10	40	80
Cadmium résiduel (mg/l)	5,098	6,479	7,602	5,02	7,45	11,22
Rendement (%)	74,51	67,60	61,99	74,90	62,75	43,9
pH	6,78	5,77	5,16	6,36	5,4	4,94

II-4 Résultats des essais d'élimination des phosphates

II-4-1 Elimination des phosphates par précipitation chimique à la chaux

II-4-1-1 Détermination de la dose optimale de chaux

Afin d'observer l'effet de la dose de chaux sur l'abattement des phosphates par précipitation chimique à la chaux, nous avons introduit des doses croissantes de chaux variant de 20 à 700 mg/l pour une teneur fixe en phosphates égale à 5 mg/l. A partir des résultats obtenus (figure 44), nous pouvons constater que le rendement d'élimination des phosphates augmente avec l'accroissement de la dose de chaux et atteint 99,2 % pour une dose de chaux égale à 700 mg/l. Le pH final des échantillons traités varie avec l'accroissement de la dose de chaux (Tableau 62).

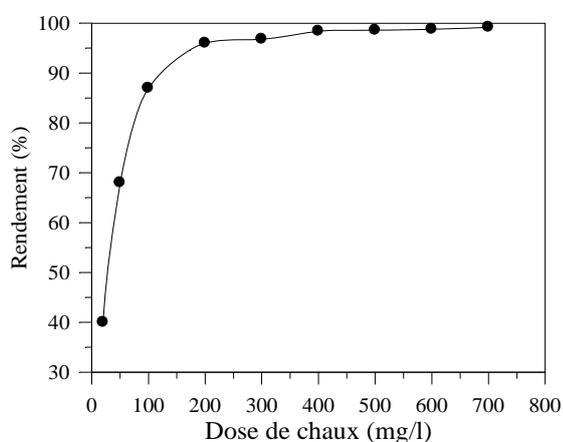


Figure 44 : Effet de la dose de chaux sur l'évolution du rendement d'élimination des phosphates (5 mg/l) en eau distillée

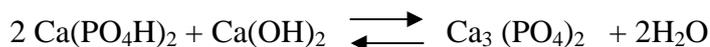
Tableau 62 : Résultats d'élimination des phosphates par précipitation chimique à la chaux en eau distillée

Dose de chaux (mg/l)	0	20	50	100	200	300	400	500	600	700
Phosphates résiduels (mg/l)	5	3	1,6	0,65	0,2	0,16	0,08	0,08	0,06	0,04
Rendement (%)	0	40	68	87	96	96,8	98,4	98,6	98,8	99,2
pH	6,2	10,07	10,4	10,78	10,95	11,21	11,39	11,81	11,85	11,93

L'ajout de la chaux dans la solution à traiter aboutit à la précipitation du dihydrogéné-phosphate de calcium à un pH optimal de 6 à 7 selon la réaction suivante (Degrémont, 1989) :



Ce composé décante assez rapidement mais présente une solubilité résiduelle élevée (130 à 300 mg/l P_2O_5 selon la température). Un excès de chaux jusqu'à obtention d'un pH de 9 à 12 aboutit à la précipitation du phosphate tricalcique, comme le montre la réaction chimique suivante (Degrémont, 1989):



Le phosphate tricalcique présente une solubilité résiduelle de quelques mg/l en P_2O_5 mais sous forme colloïdale. Il précipite lentement sans l'addition d'un flocculant (Degrémont, 1989).

Ainsi, dans le cas de notre essai, l'amélioration du rendement d'élimination des phosphates peut s'expliquer par la précipitation du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Car le pH final obtenu après traitement par les doses de chaux testées dépasse dans tous les cas 10 et est en augmentation progressive. En parallèle à la formation de ce précipité, il se forme l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ peu soluble dont la réaction se déclenche à partir d'un pH de 10 comme suit (Tchobanoglous et al., 2003):



II-4-1-2 Influence de la concentration initiale des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

Etant souvent présents dans les eaux de rejets ou les eaux de consommation, les ions calcium ou magnésium pourraient avoir un certain effet sur la précipitation des phosphates par utilisation de la chaux. Dans ce contexte, nous avons introduit des teneurs croissantes en calcium puis en magnésium (de 0 à 600 mg/l) dans les solutions de 5 mg PO_4^{3-} / l. La dose de chaux adoptée pour le traitement est de 50 mg/l.

Les résultats des essais effectués sont présentés sur la figure 45 et sur le tableau 63 . Ceux-ci montrent que l'accroissement des teneurs initiales en ions calcium améliore le rendement du traitement. Dans ce cas, le rendement peut atteindre 100 % à 600 mg Ca^{2+} /l, à pH égal à 10,25. Par contre, l'augmentation de la teneur initiale en magnésium à dose constante de chaux (50 mg/l) permet une légère amélioration du rendement de l'ordre de 5,2 % après un ajout de 100 mg de Mg^{2+} par litre de la solution. Au-delà de cette teneur initiale (100 mg/l), le rendement diminue lentement.

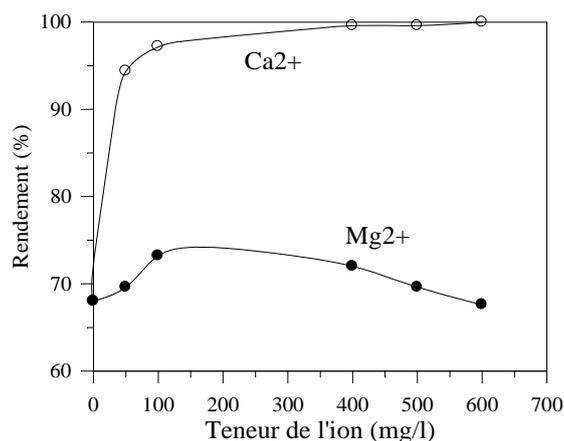


Figure 45 : Effet de teneurs variables en calcium et en magnésium sur l'évolution du rendement d'élimination des phosphates (5 mg/l) par précipitation chimique à la chaux

Tableau 63 : Résultats de l'élimination des phosphates par précipitation chimique à la chaux. Influence de la teneur initiale en Ca^{2+} et Mg^{2+} en eau distillée

Effet des ions Mg^{2+}						
Teneur initiale en Mg^{2+} (mg/l)	0	50	100	400	500	600
Phosphates résiduels (mg/l)	1,6	1,52	1,34	1,4	1,52	1,62
Rendement (%)	68	69,6	73,2	72	69,6	67,6
pH	10,40	10,38	10,36	10,32	10,29	10,22
Effet des ions Ca^{2+}						
Teneur initiale en Ca^{2+} (mg/l)	0	50	100	400	500	600
Phosphates résiduels (mg/l)	1,6	0,28	0,14	0,02	0,02	0
Rendement (%)	68	94,4	97,2	99,6	99,6	100
pH	10,40	10,39	10,38	10,35	10,31	10,25

Pour expliquer l'évolution du phosphate résiduel en fonction de la concentration initiale du magnésium ou du calcium nous pouvons émettre l'hypothèse suivante :

- Au dessus de pH 10 et en présence du magnésium, le phosphate de calcium co-précipite avec la magnésie ($Mg(OH)_2$) et présente une solubilité résiduelle inférieure à 1 mg/l de P_2O_5 (Degrémont, 1989). Par ailleurs, dans le cas de nos essais, le pH de traitement (inférieur à 10,5) n'est pas assez suffisant pour la formation complète de l'hydroxyde de magnésium qui n'est significative qu'aux alentours de pH 10,5, et pratiquement complète à un pH de 11 à 11,5 (Dziubek et Kowal, 1984). Ce qui explique la diminution du rendement d'élimination des phosphates à teneur initiale croissante de magnésium et à dose constante de chaux.
- Le calcium, lorsqu'il est présent en excès en présence d'une base (la chaux dans notre cas), permet d'aboutir à la formation d'un précipité peu soluble qui est l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ainsi, l'augmentation de la teneur initiale des ions calcium permet davantage la précipitation de ce composé.

II-4-2 Elimination des phosphates par coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Des essais ont été réalisés à différentes valeurs du pH (4, 6 et 9) sur des solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 5 mg/l de phosphates. Pour chaque cas, la dose de sulfate d'aluminium a été variée de 50 à 800 mg/l. La figure 46 montre que quel que soit le pH de traitement, chaque courbe d'efficacité passe par un maximum correspondant à une valeur optimale de sulfate d'aluminium de 300 à 400 mg/l selon le pH. Les rendements optima au pH testé (4, 6 et 9) atteignent respectivement 59,2 %, 95,2 % et 88,8 %. Ainsi, les rendements d'élimination suivent l'ordre: $R (\%) \text{ pH } 6 > R (\%) \text{ pH } 9 > R (\%) \text{ pH } 4$ (Tableau 64).

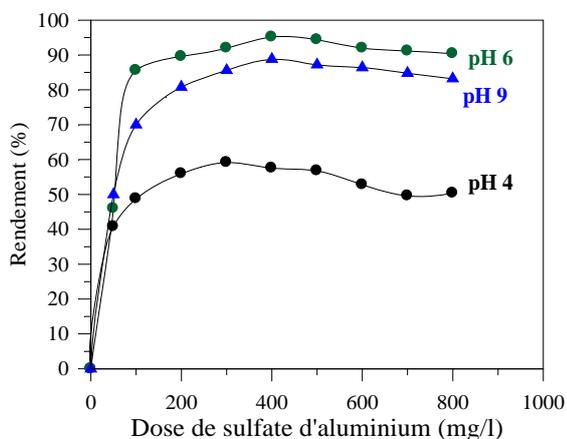
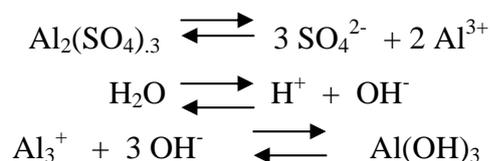


Figure 46 : Evolution du rendement de l'élimination des phosphates (5 mg/l) en fonction de la dose de sulfate d'aluminium à différents pH et en eau distillée

Tableau 64 : Résultats de l'élimination des phosphates par coagulation floculation au sulfate d'aluminium à pH constant en eau distillée

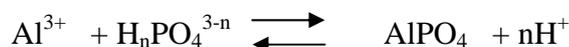
Dose de sulfate d'aluminium (mg/l)	0	50	100	200	300	400	500	600	700	800
pH = 4										
Phosphates résiduels (mg/l)	5	2,96	2,56	2,2	2,04	2,12	2,16	2,36	2,52	2,48
Rendement (%)	0	40,8	48,8	56	59,2	57,6	56,8	52,8	49,6	50,4
pH = 6										
Phosphates résiduels (mg/l)	5	2,7	0,72	0,52	0,4	0,24	0,28	0,4	0,44	0,48
Rendement (%)	0	46	85,6	89,6	92	95,2	94,4	92	91,2	90,4
pH = 9										
Phosphates résiduels (mg/l)	5	2,5	1,5	0,96	0,72	0,56	0,64	0,68	0,76	0,84
Rendement (%)	0	50	70	80,8	85,6	88,8	87,2	86,4	84,8	83,2

Le pH est un paramètre fondamental car il influe sur les réactions d'hydrolyse du sel d'aluminium. A pH entre 4 et 6, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium aboutit à la formation de plusieurs composés cationiques $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ à des concentrations différentes. Cependant, à pH entre 6 et 8, lors de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium, il se produit un précipité de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) à des concentration importantes. Cet hydroxyde possède une solubilité minimale dans l'intervalle de pH 5,5 – 7, il se forme par la réaction de Al^{3+} avec 3 OH^- provenant de l'eau elle-même (Cousin, 1980):



Aux pH plus élevés que 7, le radical aluminate soluble $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prédomine dans l'intervalle de pH 8 à 10 et aux pH supérieurs, il se transforme en $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ (Beaudry, 1984).

Ainsi, on peut admettre d'une part que lors du traitement des phosphates par coagulation floculation au sulfate d'aluminium à pH 4 ou 9, il se produit une formation de complexes d'aluminium-hydroxo-phosphates avec les formes cationiques ou anioniques d'aluminium. D'autre part, à pH 6 la réaction prédominante de l'élimination des phosphates serait la précipitation des phosphates sous forme de AlPO_4 peu soluble selon la réaction (Tchobanoglous et al., 2003):



Ce précipité est éliminé par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium formé (Degrémont, 1989; Roques, 1990).

II-5 Conclusion

Au vu des résultats obtenus au cours de ce chapitre, il nous a été possible de faire quelques remarques concernant l'efficacité de la précipitation chimique à la chaux ou de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium vis-à-vis de l'élimination du Cd et des phosphates.

Concernant les essais de précipitation du cadmium sur solutions synthétiques d'eau distillée, il s'est avéré que l'abattement du cadmium par précipitation chimique à la chaux semble très efficace et aboutit à des teneurs résiduelles en cadmium conformes aux normes. La teneur initiale en cadmium influe sur le procédé et augmente la dose optimale de chaux. Le phénomène prédominant lors de l'élimination du cadmium par ce traitement est la précipitation du $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sous l'effet de l'élévation du pH par ajout de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Contrairement à la précipitation chimique à la chaux, la coagulation floculation au sulfate d'aluminium présente des rendements d'élimination peu importants et sont étroitement liés au pH. Afin d'aboutir à des rendements satisfaisants, le procédé nécessite un pH élevé. L'ajout de chaux comme adjuvant pendant l'étape d'agitation rapide avant introduction du coagulant peut être envisageable. L'élimination du cadmium en présence du sulfate d'aluminium peut être attribuée à l'adsorption de cet élément sur les hydroxydes d'aluminium formés, surtout sur le précipité peu soluble $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La matrice minérale semble avoir une influence sur l'élimination du cadmium par les deux procédés et les doses des réactifs (chaux ou sulfate d'aluminium) sont étroitement liées à la minéralisation des eaux à traiter. La présence de matières organiques contribue à l'augmentation du rendement d'élimination du cadmium, ceci est dû à la contribution du phénomène de complexation du cadmium avec les matières organiques en particulier les substances humiques quel que soit le procédé de précipitation que nous avons testé.

Concernant les phosphates, leur élimination par le biais de la précipitation chimique à la chaux en solutions synthétiques d'eau distillée semble important et s'accroît en fonction de la dose de chaux jusqu'à obtention complète d'un précipité peu soluble qui est l'hydroxyapatite, à un pH supérieur à 10. Ce traitement dépend également de la teneur initiale en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . En particulier, la présence de calcium en fortes teneurs améliore notablement le rendement d'élimination des phosphates.

L'élimination des phosphates par coagulation floculation est fortement liée au pH de traitement. Ce procédé présente un intérêt pratique si le pH de traitement est aux alentours de 6 afin d'assurer la formation de l'hydroxyde d'aluminium qui participe à l'adsorption de AlPO_4 formé à ce pH.