

**EFFET DE LA PREOXYDATION AU PERMANGANATE  
DE POTASSIUM SUR L'ELIMINATION  
DES SUBSTANCES HUMIQUES PAR FLOCCULATION**  
*THE EFFECT OF PREOXYDATION BY THE PERMANGANATE OF POTASSIUM  
ON THE REMOVAL OF HUMIC SUBSTANCES BY FLOCCULATION*

**F. AFOUFOU, S. ACHOUR**

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS),  
Université de Biskra.  
[www.larhyss.org](http://www.larhyss.org), [info@larhyss.org](mailto:info@larhyss.org)

**RESUME**

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

La préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  des solutions synthétiques de substances humiques induit une diminution des rendements de leur flocculation. La variation de la minéralisation des milieux de dilution influe légèrement sur les rendements d'élimination. Le remplacement du chlore par le permanganate de potassium en préoxydation induit une nette diminution des consommations en chlore finales.

Les résultats de l'application du procédé combiné préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ -flocculation à une eau de surface sont en accord avec ceux obtenus dans le cas des solutions synthétiques des substances humiques.

**ABSTRACT**

The aim of this present research is to study the impact of an oxidative treatment on the removal of humic substances by flocculation. Preoxydation by permanganate of potassium is implied to synthetic solutions of humic substances. It leads to a reduction of efficiency of the flocculation. The occurrence of inorganic compounds in waters slightly improved the efficiency of coagulation-flocculation by alum. The substitution of chlorine by the permanganate of potassium in preoxydation leads to a clear decrease of final chlorine consumption. Similar results are obtained when we carried out experiments of combination preoxydation with permanganate of potassium-flocculation on Algerian surface water.

**1. INTRODUCTION**

La démographie croissante, le développement de l'industrie et de l'agriculture oblige à faire de plus en plus appel à des eaux d'origine diverses et notamment les eaux de surface.

Cependant, les insuffisances existantes dans la protection de ces eaux face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et surtout organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Legube, 1996).

Il est donc indispensable de procéder au traitement de ces eaux afin de se conformer d'une part aux normes de potabilité et d'éviter d'autre part tout

risque sanitaire lié à une éventuelle toxicité de ces substances.

À différents stades du traitement, les procédés d'oxydation sont souvent mis en œuvre. Ils sont réalisés soit par le chlore, l'ozone, le bioxyde de chlore ou le  $\text{KMnO}_4$  (Cheval, 1982).

Par ailleurs, la coagulation-flocculation suivie d'une clarification est le procédé le plus efficace dans les usines de traitement d'eau potable non seulement vis-à-vis de l'abattement de la matière organique en suspension mais également dissoute.

D'autre part, le chlore a constitué pendant très longtemps l'oxydant universel. Mais l'inconvénient majeur de son emploi réside dans sa grande réactivité vis-à-vis de certains composés organiques qui induit la formation de composés

organohalogénés suspectés d'être mutagènes et même cancérigènes (Achour et Moussaoui, 1993). En particulier, les substances humiques et certains composés aromatiques peuvent conduire à des potentiels de consommation en chlore élevés (Doré, 1989, Achour, 1992).

Afin de diminuer ces consommations en chlore et en même temps la formation des organohalogénés, nous pouvons envisager le remplacement du chlore par le permanganate de potassium durant l'étape de préoxydation de l'eau. Ces procédés d'oxydation pourront influencer l'élimination de la matière organique au cours de la coagulation-floculation et inversement. Toutefois, peu de travaux ont porté sur cet aspect.

Dans leur revue bibliographique, Lefebvre et Legube (1991) soulignent ainsi que l'effet des traitements d'oxydation sur la coagulation-floculation est peu étudié et n'est pas bien documenté.

Compte tenu du rôle joué par l'oxydation et la coagulation-floculation vis-à-vis de la matière organique, nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier l'incidence d'une préoxydation au permanganate de potassium sur la coagulation-floculation des substances humiques (SH) en solutions synthétiques, et dans différents milieux de dilution.

Enfin, il nous a paru intéressant de faire une application du procédé combiné préoxydation-floculation à une eau de surface algérienne, afin de comparer les résultats obtenus en solutions synthétiques à ceux observés au cours de cette application.

## 2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### 2.1 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  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . 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  $KMnO_4$ .

Pour la chloration, nous avons utilisé une solution concentrée d'eau de javel (hypochlorite de sodium) d'environ 49° chlorométriques diluée dans l'eau distillée.

Les milieux de dilution des SH 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 khadidja, eau provenant d'un puits de 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	Eau distillée	Youkous	Lalla. Khedidja	Bouhmama	Biskra
pH	6.4 à 6.8	7.95	8.06	7.40	7.59
Conductivité (µs/cm)	5	444	312	1099	4660
TH (°F)	0	36	26.2	97.2	180
TAC (°F)	0	13	11.2	24	3.5

### 2.2 Méthodes

Le dosage des substances humiques s'effectue à une longueur d'onde de 254nm 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  $KMnO_4$  ou le chlore 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  $k = \text{mg de } KMnO_4 \text{ introduit} / \text{mg SH}$ .

Les diverses caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution ont été déterminées selon les méthodes standard d'analyse.

### 2.3 Description des essais

Après introduction des doses de  $KMnO_4$  pouvant satisfaire les demandes en  $KMnO_4$  des substances humiques ou d'eau de surface, les eaux sont floculées au sulfate d'aluminium puis décantées.

L'oxydation des substances humiques par le permanganate de potassium 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 150ml. 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 du "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 500ml d'échantillon. Les conditions d'agitation sont les suivantes :

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

- Agitation lente : 60tr/min. pendant 30 minutes.
- Après décantation, les échantillons clarifiés prélevés permettent l'évaluation du rendement d'élimination des SH.

La post-chloration des solutions aqueuses est réalisée en utilisant des taux de chloration massiques égaux à 2 après préoxydation et floculation.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Effet d'une préoxydation au $\text{KMnO}_4$ sur l'élimination des SH en eau distillée

Le but de cette première phase de l'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 1 permet de constater que la préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  des SH en eau distillée induit une diminution de leur élimination par coagulation-floculation. Ceci peut être expliqué par le fait que les produits résultant de cette oxydation sont difficilement coagulés, soit parce qu'ils ont des tailles moléculaires faibles, soit à cause de leur structure chimique.

Contrairement au chlore, l'oxydation au  $\text{KMnO}_4$  ne provoque pas un décalage de la valeur de la dose optimale en coagulant (Achour et Afoufou, 2001), ce qui peut être expliqué par la stabilité de la teneur en groupements carboxyliques ( $\text{COOH}$ ) après préoxydation.

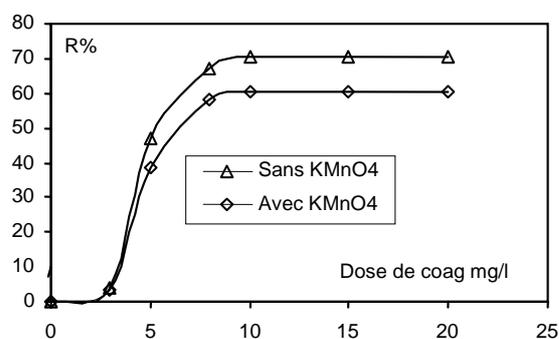


Figure 1: Effet de la préoxydation sur la coagulation-floculation des SH (5mg/l) en eau distillée, temps de contact = 1 heure,  $\text{KMnO}_4$  introduit = P.C. $\text{KMnO}_4$ .

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 (Moys 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. 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).

Une comparaison des effets du chlore et du  $\text{KMnO}_4$  sur la floculation des SH (Achour et Afoufou, 2001) met aussi en évidence que les rendements d'élimination des SH sont moins affectés après une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$ . Les résultats obtenus après une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  et coagulation-floculation peuvent donc s'expliquer par la formation de composés dont les structures permettent une certaine élimination par coagulation-floculation. Ce serait le cas de composés possédant au moins deux fonctions acides ( $\text{OH}$  ou  $\text{COOH}$ ) en position ortho (Lefebvre et Legube, 1993).

#### 3.2 Effet d'une préoxydation au $\text{KMnO}_4$ sur l'élimination des SH en eaux minéralisées

La figure 2 présente les résultats de la coagulation-floculation des solutions minéralisées de SH et préalablement oxydées pour un temps de contact d'une heure. 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. L'influence de la dureté des eaux expliquerait aussi l'amélioration observée par rapport à l'eau distillée (Guesbaya et Achour, 1998).

Cependant, de même qu'en eau distillée, une préoxydation au  $\text{KMnO}_4$  s'avère néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation-floculation.

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).

#### 3.3 Effet de la préoxydation au $\text{KMnO}_4$ sur les eaux floculées et post-chlorées.

Au cours de cette séquence, les résultats du tableau 2 montrent que les rendements d'élimination des SH sont plus faibles qu'en présence d'une simple coagulation-floculation.

Dans ce cas, la post-chloration n'induit qu'un léger abattement de la matière organique. Ceci met bien en évidence que la contribution de la chloration à la

dégradation de la matière organique jusqu'au stade minéral est négligeable.

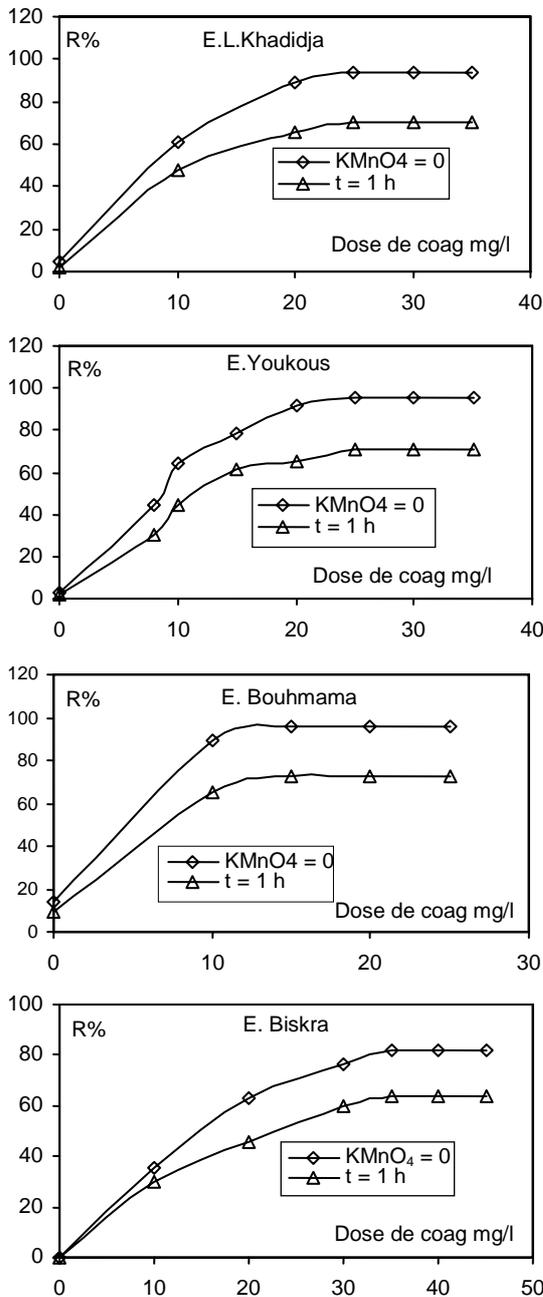


Figure 2 : Effet de la préoxydation au  $KMnO_4$  sur la coagulation-floculation des SH (5mg/l) en eaux minéralisées,  $KMnO_4$  introduit = P.C. $KMnO_4$ .

Concernant les demandes en chlore finales, il était prévisible qu'une simple coagulation-floculation (sans préoxydation) induise des consommations en chlore plus faibles qu'en présence d'une préoxydation (tableau 3). Comme nous l'avons déjà signalé, la préoxydation, au  $KMnO_4$  entraîne l'oxydation de SH en molécules solubles, de faible taille moléculaires peu éliminées par la coagulation-floculation et présentant des fractions chimiques pouvant encore réagir avec le chlore. Les sous-

produits de la préoxydation semblent présenter une demande en chlore à long terme puisque après 24 heures, les consommations en chlore continuent à augmenter.

Toutefois, en comparant la consommation finale en chlore après la séquence préoxydation au  $KMnO_4$  – coagulation -post-chloration à celle obtenue après une préchloration-coagulation-post-chloration, et dans les mêmes conditions expérimentales (Achour et Afoufou, 2001), nous pouvons remarquer que l'utilisation du  $KMnO_4$  en préoxydation baisse assez nettement la consommation finale en chlore (tableau.3).

D'une manière générale, les différents mécanismes d'interaction entre les matières organiques et le  $KMnO_4$  ainsi qu'entre les produits dérivés de la préoxydation et le chlore introduit semblent assez complexes. Les consommations en chlore après préoxydation au  $KMnO_4$  et coagulation-floculation seraient fonction de divers paramètres réactionnels (taux de réactifs appliqué, pH, temps de réaction).

Tableau 2 : Effet de la séquence préoxydation au  $KMnO_4$ -coagulation-post-chloration sur les rendements d'élimination des SH, en eau distillée,  $[SH] = 5$  mg/l,  $KMnO_4$  introduit = P.C. $KMnO_4$ ,  $m = 2$ ,  $pH = 7$ .

Temps de préoxydation (heure)	Temps de post-chloration (heure)	Dose optimale de coag. (mg/l)	R% M.O
Sans	Sans	10	70.50
Sans	1	10	71.20
1	1	10	61.09
1	24	10	62.21

Tableau 3 : Comparaison entre les demandes en chlore finales en post-chloration des solutions de SH préoxydées au chlore ou au  $KMnO_4$ , en eau distillée.

Temps de post-chloration (heure)	$Cl_2$ consommé (mg /l)		
	Sans préoxydation	Après préoxydation au $KMnO_4$	Après Préchloration
1	0.88	0.99	1.65
24	-	1.44	2.20

Tableau 4 : Les rendements de coagulation-floculation des solutions de SH préoxydées au  $KMnO_4$ , en eaux de minéralisation variable.Temps de contact en préoxydation et en post-chloration =1 h.

Eau	R% d'élimination de la M.O	
	Sans préoxydation	Après préoxydation au $KMnO_4$
E. distillée	70.50	61.09
Lalla Kh.	94.00	70.90
Youkous	95.20	71.20
Bouhmama	95.46	73.07
Biskra	81.63	64.90

Les mêmes séquences de traitement que précédemment sont appliquées sur des solutions de SH (5 mg/l) dissoutes dans des eaux minéralisées.

Comme l'avions déjà fait remarquer, les rendements d'élimination de la matière organique en eaux minéralisées restent globalement supérieurs à ceux obtenus en eau distillée du fait de l'effet promoteur de certains sels de calcium ou de magnésium.

Le tableau 4 montre aussi que, de même qu'en eau distillée, la préoxydation affecte notablement l'élimination de la matière organique et la post-chloration ne contribue que très faiblement à sa diminution.

### 3.4 Application à l'eau de barrage d'Aïn Zada

#### 3.4.1 Caractéristiques globales de l'eau de barrage

Cette application a été réalisée sur l'eau de barrage d'Aïn Zada assurant les besoins en eau potable et industrielle des villes de Sétif, Bordj Bou-Arriredj et El-Eulma. Les caractéristiques physico-chimiques présentées dans le tableau 5 indiquent une qualité moyenne de cette eau de surface avec des teneurs assez importantes en éléments minéraux et notamment la dureté. Les teneurs en azote ammoniacal sont faibles. Par contre les chlorures et les sulfates sont à des concentrations moyennes (par rapport aux eaux de surface de la région). La matière organique est par ailleurs présente en quantité appréciable.

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'Aïn Zada

PH	7.77
Conductivité (µs/cm)	1071
Turbidité (NTU)	0.88
TH (°F)	56
TAC (°F)	5
Oxydabilité (mg O <sub>2</sub> /l)	7.88
SH (mg/l)	4.22
P.C.KMnO <sub>4</sub> (mg/l), eau brute, t = 1 h	4.30

#### 3.4.2 Incidence de la préoxydation au KMnO<sub>4</sub> sur la floculation de l'eau d'Aïn Zada

Les résultats présentés dans la figure 3 montrent que la préoxydation au KMnO<sub>4</sub> provoque une diminution des rendements obtenus lors d'une simple coagulation-floculation. Par ailleurs, cette oxydation ne provoque pas un décalage de la valeur de la dose optimale en coagulant, contrairement au chlore (Achour et Afoufou, 2001).

Le remplacement du chlore par le KMnO<sub>4</sub> en préoxydation induit une amélioration des rendements obtenus au cours de la floculation. Le même résultat avait été mis en évidence sur les

solutions synthétiques de substances humiques.

De plus, une diminution appréciable des consommations en chlore finale est observée également lors du remplacement du chlore par le KMnO<sub>4</sub> en préoxydation (tableau 6).

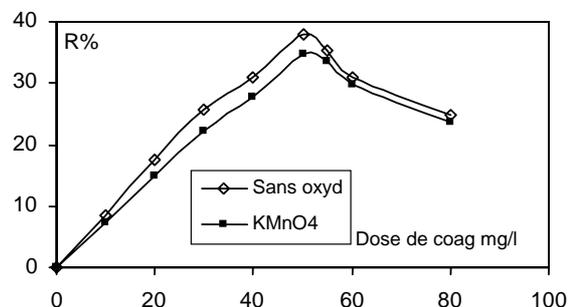


Figure 3 : Effet de la préoxydation au KMnO<sub>4</sub> sur la coagulation-floculation des eaux du barrage d'Aïn Zada. Temps de préoxydation = 1 h.

Tableau 6 : Potentiels de consommation en chlore en post-chloration de l'eau d'Aïn Zada.

Préoxydation t = 1 heure	Cl <sub>2</sub> consommé (mg/l) Post-chloration t = 1 heure
Sans	5.25
Cl <sub>2</sub>	6.06
KMnO <sub>4</sub>	4.40

## 4. CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif de mettre en évidence les effets de l'oxydation au permanganate de potassium sur l'élimination des SH par coagulation-floculation.

À travers les résultats obtenus, nous avons pu constater que la préoxydation s'avère néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation-floculation quelle que soit la minéralisation des milieux, mais les rendements restent acceptables par rapport à ceux obtenus lors d'une préchloration. Elle induit une diminution des rendements d'élimination de la matière organique suite à la formation de divers composés difficilement éliminables par coagulation-floculation. Par contre le remplacement du chlore par le KMnO<sub>4</sub> en préoxydation diminue nettement la consommation en chlore en post-chloration. Cela nous laisse supposer que l'oxydation des SH par le KMnO<sub>4</sub> aboutit à la formation de composés de moins en moins réactifs vis-à-vis du chlore.

Cette étude nous a permis également de faire une application des procédés étudiés sur une eau de surface algérienne (eau de barrage d'Aïn-Zada).

Les résultats du couplage des traitements d'oxydation à la floculation des eaux du barrage sont à rapprocher de ceux obtenus dans le cas des

solutions synthétiques de SH. D'une manière générale la préoxydation par le  $\text{KMnO}_4$  peut représenter une bonne solution pour limiter d'une part la perturbation que provoque le chlore lors de l'élimination de la matière organique par la coagulation-floculation, et d'autre part la consommation finale en chlore, en rendant la matière organique moins réactive vis-à-vis de ce dernier, ce qui limitera probablement la formation des organohalogénés.

#### 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., MOUSSAOUI K. (1993). la chloration des eaux de surface Algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés. *Environmental Technology*, 14, 885-890.
- ACHOUR S., AFOUFOU F. (2001). Effet de la préchloration sur l'élimination des substances humiques par floculation. *Courrier du savoir*, N° 01, 2001, 03-08.
- 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., ACHOUR S. (1998). Influence de la minéralisation sur le pourcentage d'élimination des SH par floculation, 3eme séminaire national d'hydraulique, Biskra.
- 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.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1993). coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phénols en solution aqueuse. *Wat Res.* 27, 3, 433-447.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.
- 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. 8ème édition, Ed. Dunod. Paris.