

ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES PHENOLIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

L. HECINI, S. ACHOUR

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface LARHYSS
Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur – Département d'Hydraulique Université de Biskra - Algérie

Reçu le 19/04/2010 – Accepté le 26/11/2010

Résumé

L'objectif de cette étude est d'observer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques à fonctions phénoliques (pyrogallol et phloroglucinol). Les essais de Jar-test ont été réalisés sur des composés phénoliques dissous dans l'eau distillée et différents paramètres réactionnels ont été variés (pH, dose de coagulant). Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé dépend du nombre et de la position des groupements phénoliques sur les molécules.

Les principaux mécanismes seraient soit une adsorption physique, soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium.

Une application de ce procédé à des eaux minéralisées de la région de Biskra (eaux de forage), aboutit à une amélioration des rendements comparés à ceux de l'eau distillée.

Mots clés : Composés phénoliques, coagulation-floculation, pH, minéralisation.

Abstract

The objective of this study is to observe the effectiveness of the coagulation-flocculation with aluminum sulphate on the removal of organic compounds with phenolic functions (pyrogallol and phloroglucinol). Trials of Jar-test were performed on phenolic compounds dissolved in distilled water and several reaction parameters were varied (pH, coagulant dose).

The results indicate that the efficiency of the process depends on the number and position of phenolic groups on the molecules.

The main mechanisms would be a physical adsorption, ligand exchange or surface complexation of floes of aluminum hydroxide.

An application of this method to mineralized waters of Biskra (well water), resulting in improved yields compared with distilled water.

Keywords : Visualization. phenolic compounds, coagulation-flocculation, pH, mineralization

ملخص

إن الهدف من هذه الدراسة هو مراقبة فعالية التثخن – التكتل عن طريق كبريتات الألومنيوم لإزالة المركبات العضوية ذات الوظيفة الفينولية (فلوروغليسينول، بيروغالول).

عدة تجارب تم تحقيقها بشأن المركبات الفينولية المذابة في الماء المقطر فقط، ثم في الماء المقطر المزود بالأملاح و أخيرا في المياه الطبيعية (مياه جوفية و مياه سطحية). غيرنا عدة عوامل مؤثرة (درجة الحموضة، كمية المخثر، المحتوى العضوي و المعدني)، وتشير النتائج المتحصل عليها أن كفاءة العملية تتوقف على عدد وموقع المجمعات الفينولية على الجزيئات. أهم الآليات التي ستكون اما الأدمصاص الفيزيائي، تبادل أو التصاق الشوائب على سطح هيدروكسيد الألومنيوم.

الكلمات المفتاحية : مركبات فينولية، التثخن- التكتل، تمعدن، درجة الحموضة.

Avec l'accroissement de la démographie, la dégradation de notre environnement, notamment la vie aquatique, devient une préoccupation grandissante avec l'augmentation de l'industrialisation, et la commercialisation toujours plus élevée de substances chimiques [1]. Tout ceci oblige à faire de plus en plus appel à des eaux d'origines diverses et notamment les eaux de surface. 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 [2].

La matière organique des eaux de surface constitue un milieu très hétérogène, comprenant des molécules à structures très complexes de masse moléculaire élevée mais aussi des composés organiques simples (phénols, acides aminés, sucres...) [3]. Les phénols et les composés phénoliques sont parmi les formes les plus répandues de polluants chimiques dans les eaux usées industrielles [4]. Ils proviennent principalement des raffineries de pétrole, d'usines de conversion du charbon, des produits pétrochimiques, les produits pharmaceutiques, etc... Ils sont potentiellement toxiques [5]. Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux ces composés organiques responsables de l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps. Dans les filières classiques de traitement d'eau potable, la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques malgré leur état dissous. L'efficacité de cette étape de traitement est rattachée au pH, au type et à la dose du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques.

Dans le présent travail nous avons réalisé une étude sur la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de deux composés phénoliques (pyrogallol et phloroglucinol). Des essais de Jar-test ont été réalisés sur ces composés dissous dans l'eau distillée. D'une part, dans le but de montrer le rôle par le nombre et la nature des fonctions sur les mécanismes d'interaction entre le composé et le coagulant utilisé, ainsi que pour observer l'influence de divers paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination de ces composés organiques. D'autre part une application de ce procédé a été réalisée sur des eaux minéralisées de la région de Biskra (eaux de forage).

1. MATERIELS ET METHODES

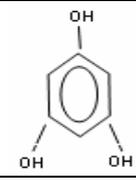
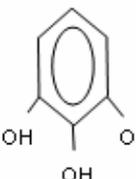
1.1. Réactifs et solutions

1.1.1. Solutions de composés organiques

Les composés organiques disponibles et qui font l'objet de notre étude sont le phloroglucinol, et le pyrogallol qui contiennent dans leur structure chimique des fonctions hydroxylées.

Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Les principales caractéristiques de ces produits sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des composés organiques étudiés

Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)	pka (20°C)
Phloroglucinol $C_6H_6O_3, 2H_2O$		162	$pK_1 = 8,0$ $pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 14$
Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$		126	$pK_1 = 9,0$ $pK_2 = 11,2$ $pK_3 = 14$

Les solutions synthétiques de composés organiques (20 mg/l) sont préparées par dissolution dans différents milieux de dilution. D'une part dans l'eau distillée et d'autre part dans des eaux de sources minéralisées de la région de Biskra (tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques

Caractéristiques	Eau d'Ifri	Eau de Chetma	Eau de Biskra (Jardin London)
pH	7.48	7.77	7.95
TAC (°F)	20	15	17
TH (°F)	28	116	114.4
Ca²⁺ (mg/l)	80	320	246.4
Mg²⁺ (mg/l)	19.20	86.4	126.72
Cl⁻ (mg/l)	80	988	985
SO₄²⁻ (mg/l)	45	970	1380
Conductivité (µs/cm)	439	1990	2950

1.1.2. Préparation du coagulant

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre $[Al_2(SO_4)_3, 18H_2O]$. Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

1.2. Méthodes de dosage

Le dosage des composés simples, pyrogallol et phloroglucinol, a été réalisé sur un spectrophotomètre « Jenway 6405 UV/Vis » à la longueur d'onde $\lambda = 270$ nm.

Les paramètres physico-chimiques des eaux de dilution sont déterminés par les méthodes standard d'analyse [6]. ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisé.

II.3. Description des essais de floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198). Au cours de notre étude, les solutions enrichies en composés organiques et en coagulant sont soumises pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60

tr/min pour une durée d'une demi-heure. Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane OSMONICS INC de porosité 0.45 µm. Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Le pourcentage d'abattement de composés organiques est évalué par le rendement qui s'exprime par :

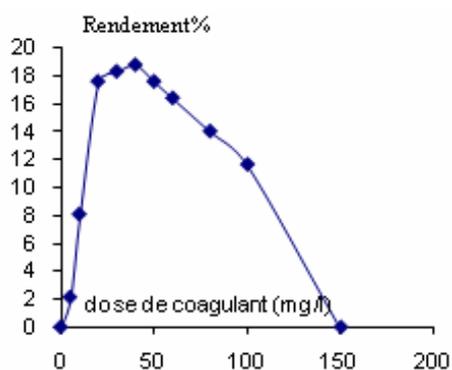
$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

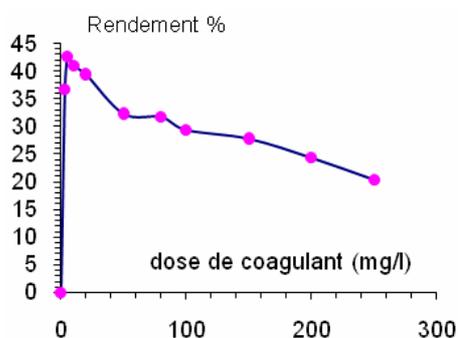
2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1. Influence de la dose de coagulant

Au cours de cette étape de l'étude, notre objectif est d'observer et d'interpréter les types d'interactions entre le sulfate d'aluminium et les composés organiques testés. Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de composés organiques phénoliques (20 mg/l) en eau distillée (pH non ajusté). Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. La figure 1 présente les résultats définitifs obtenus.



a) Phloroglucinol



b) Pyrogallol

Figure 1 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des composés phénoliques (20mg/l)

Au vu des résultats présentés, il semble possible de distinguer deux catégories de comportements des composés organiques vis à vis du coagulant. La première catégorie inclut le phloroglucinol, qui est faiblement éliminé par coagulation-floculation, aux pH de nos essais. Le rendement maxima obtenu est de l'ordre de 18.81 % . La deuxième catégorie se rapporte au pyrogallol qui est partiellement éliminé dans les conditions de nos essais. A l'optimum, l'élimination du pyrogallol atteint 42.62%.

Les deux composés testés (phloroglucinol et pyrogallol) présentent un optimum d'élimination observé pour les faibles ou moyennes doses de coagulants, inférieures à 50 mg/l.

Les composés aromatiques présentant une seule fonction acide ou deux ou trois fonctions non contiguës (fonction en position méta ou para) ne sont pas bien éliminées. Dans nos conditions expérimentales, c'est le cas du phloroglucinol [7, 8, 9].

Lefebvre [10] indique que les composés aromatiques présentant au moins deux fonctions acides (identiques ou différentes) en position ortho sont éliminés, c'est le cas du pyrogallol dans nos conditions expérimentales. La présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. Rezeg [11] montre aussi que l'élimination des composés tels que le pyrogallol et l'acide pyroméllitique est fonction de la concentration initiale de ces composés et du pH du milieu.

Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels des composés organiques simples et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Cela revient à discuter ce paramètre pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'élimination des ces deux composés organiques testés.

2.2. Influence du pH de coagulation-floculation

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination du phloroglucinol et du pyrogallol. la doses de sulfate d'aluminium introduites est de 40 mg/l pour le phloroglucinol et de 05 mg/l pour le pyrogallol.

L'ajustement du pH (globalement de 2 à 11) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation, et effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH (2N). Nous présentons sur les figures 02 et 03, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH initial des solutions.

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH acide = 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol. Une coloration a été observée pour le pyrogallol à partir de pH = 7. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, surtout pour le phloroglucinol. Ainsi, les valeurs des rendements optima passent de 18.81 %, 42.62 % à pH non ajusté à 34.29 et 45.33 % à pH = 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol.

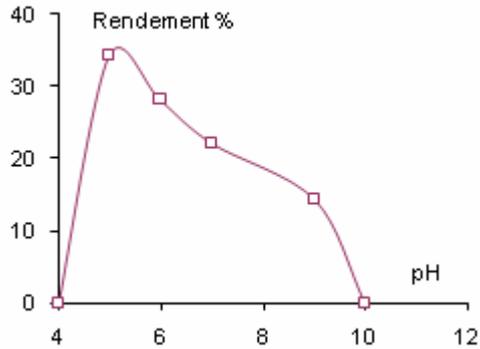


Figure 2 : Effet du pH sur la coagulation du phloroglucinol (20 mg/l) Dose de coagulant = 40 mg/l, ($\lambda = 270$ nm)

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH acide = 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol. Une coloration a été observée pour le pyrogallol à partir de pH = 7. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, surtout pour le phloroglucinol. Ainsi, les valeurs des rendements optima passent de 18,81 %, 42,62 % à pH non ajusté à 34,29 et 45,33 % à pH = 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol.

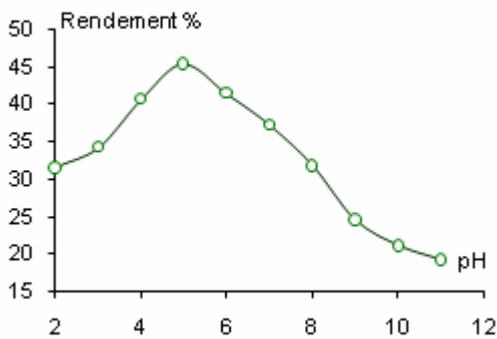


Figure 2 : Effet du pH sur la coagulation du pyrogallol (20 mg/l) Dose de coagulant = 05 mg/l, ($\lambda = 270$ nm)

Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques [9,12,8,13,11] concernant l'élimination de molécules organiques pour des pH se situant globalement entre 5 et 7 selon la structure du composé ainsi que la nature du coagulant (sulfate ferrique ou d'aluminium, chlorure ferrique).

Rappelons également qu'à pH acide (5 à 6), les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes. Les réactions possibles seraient la formation de complexes solubles ou insolubles selon la structure du composé et la nature des groupements fonctionnels présentes. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer à la coagulation-floculation du pyrogallol et du phloroglucinol.

Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques supérieurs à 7, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour le pyrogallol et pour le phloroglucinol. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium.

Les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floes comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})_3^+$. Un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges par les formes anioniques des composés organiques partiellement dissociés peut alors avoir lieu. Il conduit généralement à des variations significatives du potentiel Zêta mesuré sur les floes d'hydroxyde d'aluminium [13]. A ce pH un second mécanisme déjà évoqué par *Wais Mossa* et *Mazet* [15] ou *Rahni* [8] correspondrait à une réaction d'échange d'ions hydroxydes sur les floes (adsorption spécifique).

Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir simultanément pour les composés non ionisés à ces pH.

L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements fonctionnels acides ne sont pas dissociés. Un autre mécanisme de surface consisterait en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floe (adsorption spécifique).

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats relatifs aux composés organiques phénoliques testés présentent de grandes similitudes avec ceux rapportés par la bibliographie [10, 8, 13, 11].

2.3. Floculation d'eaux minéralisées dopées en composés phénoliques

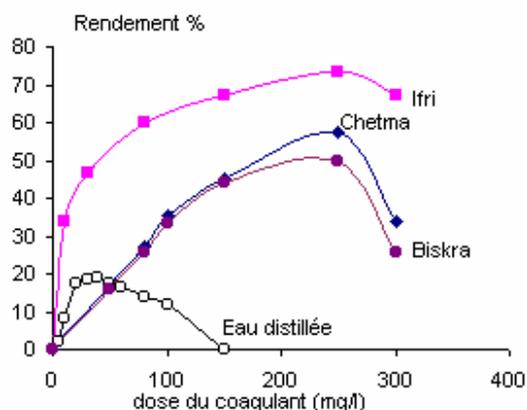
Les eaux minéralisées utilisées consistent en une eau de source embouteillée (Eau Ifri) et en deux eaux de forage de la région de Biskra (Chetma et jardin London). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (Tableau 02).

Les essais de coagulation réalisés sur les trois types d'eaux de minéralisation variable, nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés par la figure 04. Ils concernent l'évolution des rendements d'élimination des différents composés organiques testés (phloroglucinol et pyrogallol).

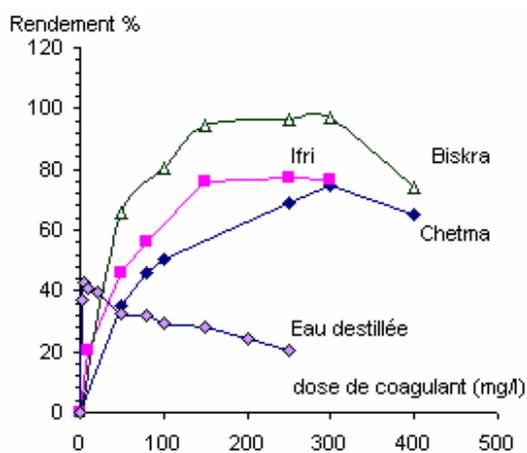
Comparés aux résultats en eau distillée, nous pouvons constater que la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation et augmente les rendements d'élimination. Il y'a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique au cours de l'élimination de ces composés phénoliques testés.

Nous pouvons remarquer que les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de l'optimum sont beaucoup plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée.

Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde.



a) phloroglucinol



b) Pyrogallol

Figure 04 : Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination des composés phénoliques (20 mg/l) dans les eaux minéralisées et distillée

Clément et al [16] ainsi que Guesbaya, [17] ont montré que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion minéral considéré envers les sels d'aluminium. Ces anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes. Ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH⁻. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en sel augmente et peut expliquer les demandes en coagulant plus élevées en milieux minéralisés.

La présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constituant la dureté des eaux peut par ailleurs contribuer à l'amélioration de l'élimination des composés organiques phénoliques. Le mécanisme prédominant dans ce cas est la complexation entre les ions Ca²⁺ ou Mg²⁺ et les espèces hydrolysées de l'aluminium.

La réactivité des composés phénoliques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces composés, de l'importance des groupements fonctionnels dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels de ces composés.

CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de deux composés organiques phénoliques (pyrogallol et phloroglucinol) en eau distillée ainsi d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux souterraines sur l'efficacité de l'élimination de ces composés phénoliques testés.

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, conformément à la bibliographie, le phloroglucinol a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant. Par contre, le pyrogallol est partiellement éliminé. Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale est apparue pour un pH de 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol.

Les composés organiques simples présentant une seule fonction hydroxyle ou deux ou plus en position méta sont faiblement éliminés par coagulation au sulfate d'aluminium. Par contre, les composés aromatiques présentant deux ou trois fonctions hydroxydes en position ortho sont éliminés.

Les mécanismes prédominants seraient essentiellement des mécanismes de surface, représentés par une complexation avec les espèces hydrolysées cationiques ou anioniques de l'aluminium aboutissant à des formes organo-aluminiques solubles ou insolubles selon le pH des solutions et selon la structure du composé organique.

Les pourcentages d'élimination de pyrogallol, varient d'une eau à l'autre selon l'ordre : Chetma > Ifri > Biskra. Par contre, le phloroglucinol voit ses rendements d'élimination augmenter lorsqu'on passe de l'eau la plus minéralisée (eau de Biskra) à l'eau d'Ifri de faible minéralisation.

En eaux minéralisées, le rendement d'élimination des composés phénoliques testés est étroitement lié aux paramètres de minéralisation, et plus particulièrement à la proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

REFERENCES

- [1] Plagellat. C (2004), Origines et flux de biocides et de filtres uv dans les stations d'épuration des eaux usées, thèse de Doctorat, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, Suisse.
- [2] Afoufou.F et Achour, (2002), Effet de la préoxydation au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Courier du savoir, n°2, 2002, 41-46
- [3] Lefebvre, E., Croue, J.P. (1995), Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479
- [4] Giabbai, MF, Cross, WH, Chain, ESK, and DeWalle, EB (1985), Characterization of major and minor organic pollutants in wastewater from coal gasification process. Int. J. Environ. Anal. Chem. 20, 11-129

- [5] Rajkumar D., Palanivelu K., and Balasubramanian N. (2005), Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds *J. Environ. Eng. Sci.* 4, 1–9
- [6] Rodier, J.(1996), L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Ed. DUNOD. Paris.
- [7] Lefebvre, E. et Legube, B. (1993) ; Coagulation–floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, 27, 3, 433-447
- [8] Rahni, M. (1994) ; Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanisme et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- [9] Semmens, M.J., Ayers, K. (1985); Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, *Water, Journal AWWA*, 77, 5, 79-84.
- [10] Lefebvre, E. (1990) ; Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France
- [11] Rezeg, A (2004); Elimination d'acide organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- [12] Jeckel, M; (1986); Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, 20, 1535-1542.
- [13] Achour, S. (2001), Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'état, Université de Tizi-ouzou, Algérie.
- [14] Julien, F., Gueroux B., Mazet M. (1994) ; Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.* 28, 12, 2567-2574.
- [15] Wais Mossa M.T et Mazet M.(1990), Adsorption d'acides humiques sur floes d'hydroxydes d'aluminium : Influence de la taille des floes et du sel d'aluminium, *Envir. Technology*, 12, 51-58.
- [16] Clément, M., Seux, R., Moussa, B. (1983), Etudes des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux d'alimentation préparées à partir d'eaux clarifiées par des sels de ce métal, *Trib. Cebedeau*, 480, 336, 469-481. Liège, Belgique.
- [17] Guesbaya, N. (1998) ; Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.