



EFFICACITE DU SULFATE D'ALUMINIUM ET DU CHARBON ACTIF FACE A DES POLLUANTS ORGANIQUES AROMATIQUES

KHELILI H., ACHOUR S., REZEG A.

Laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS)
Faculté des Sciences et de Technologie- Université de Biskra

RESUME

L'objectif de l'étude est d'améliorer l'élimination de composés organiques dissous dans l'eau par le procédé de coagulation-floculation en présence d'un coagulant en combinaison avec un matériau adsorbant. L'optimisation a consisté à utiliser le sulfate d'aluminium en combinaison avec le charbon actif, en vue d'une élimination maximale des composés organiques dissous à faible poids moléculaire. Les essais de Jar-Test ont été réalisés en laboratoire sur des composés organiques dissous (phloroglucinol, acide pyromellitique) dans l'eau distillée. Des paramètres réactionnels ont été variés tels que la dose de coagulant, le pH du milieu et la dose de charbon actif en poudre et en grains. Les interactions des composés organiques en présence du coagulant combiné avec le charbon actif seraient des mécanismes de surface (adsorption physique, échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxyde d'aluminium ou du charbon actif). Les résultats obtenus indiquent que le charbon actif en poudre a un impact important sur l'amélioration des rendements d'élimination ainsi que sur l'aspect économique du procédé.

Mots-clé : sulfate d'aluminium, charbon actif, phloroglucinol, acide pyromellitique,

ABSTRACT

The aim of the study is to improve removal of organic compounds dissolved in water by the process of coagulation-flocculation with coagulant in combination with a material adsorbent. Optimization was to use the aluminum sulfate in combination with activated carbon, for a maximum removal of organic

compounds characterized by low molecular weight. Jar Test trials were conducted in laboratory on dissolved organic compounds (phloroglucinol, pyromellitic acid) in distilled water. Many reaction parameters were as varied as coagulant dosage, the pH of aqueous middle and the dose of powdered and granular activated carbon. Interactions of organic compounds in the presence of coagulant combined with activated carbon revealed several mechanisms (physical adsorption, ligand exchange or complexation on the surface floc of aluminium hydroxide or activated carbon). The results indicate that powdered activated carbon has an impact significant improvement in yields of disposal and the economic aspect of the process.

Keywords: aluminium sulphate, activated carbon, phloroglucinol, pyromellitic acid.

INTRODUCTION

Les polluants organiques, qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, sont dispersés dans les divers compartiments de l'environnement et sont susceptibles d'affecter gravement les écosystèmes naturels et à terme la santé de l'homme. Les eaux algériennes présentent des caractéristiques physico-chimiques souvent médiocres du fait de la présence de nombreux polluants d'origine géochimique ou dus aux activités humaines (Achour et al., 2009). De ce fait, la contamination des eaux par ces polluants, même à des teneurs faibles, requiert une attention particulière. Le traiteur d'eau doit fournir en permanence une eau de bonne qualité répondant aux normes de potabilité. De là apparaît la nécessité de réduire les concentrations de tous ces composés dans les eaux distribuées ou dans les rejets polluants en adoptant divers procédés physico-chimiques, voire biologiques. La coagulation-floculation peut être considérée comme un procédé efficace pour l'élimination de la matière organique mais cette élimination s'avère souvent complexe du fait de la variabilité des structures chimiques et des dimensions des composés (Achour et Guesbaya, 2005; Rezeg et Achour, 2005; Hecini et Achour, 2008). Ainsi, les macromolécules du type humique peuvent être éliminées des eaux avec de bons rendements (Achour et Guesbaya, 2006). Mais l'utilisation du sulfate d'aluminium seul génère des résultats limités pour les composés organiques de faibles dimensions, à l'état dissous dans l'eau (Rezég et Achour, 2005; Hecini et Achour, 2008). Nous avons donc choisi des composés aromatiques susceptibles d'être des monomères des structures de ces substances humiques (acide pyromellitique et phloroglucinol). Ces composés sont susceptibles de se trouver dans les eaux de surface et peuvent même voir leurs concentrations augmenter à la suite d'une pollution accidentelle (Thurman, 1985). L'objectif de l'étude est d'améliorer l'élimination de composés organiques dissous à faibles poids moléculaires au cours de l'étape de coagulation-floculation. Les essais porteront sur des substances aromatiques à

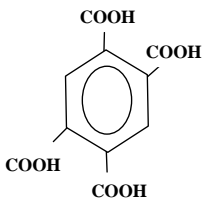
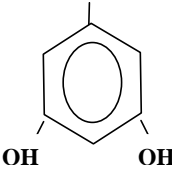
fonctions acides (acide pyromellitique et phloroglucinol). Il s'agit alors d'optimiser l'utilisation du réactif coagulant (sulfate d'aluminium) conjointement à l'ajout d'un matériau adsorbant (charbon actif) en vue d'une élimination maximale des composés organiques précités.

MATERIEL ET METHODES

Solutions et réactifs utilisés

- Tous les essais de coagulation-floculation ont été conduits sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques (acide pyromellitique, phloroglucinol) dans l'eau distillée. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Ces composés contiennent dans leur structure chimique des fonctions hydroxylées et carboxylées (Tableau 1).

Tableau 1: Caractéristiques des composés organiques simples testés

Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)
Acide pyromellitique		254
Phloroglucinol		162

- Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique : $[Al_2(SO_4)_3, 18H_2O]$ et pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.
- Le charbon actif en poudre (CAP) : Granulométrie de 20 μm , Surface spécifique de 658 m^2/g .
- Le charbon actif en grains (CAG) : Granulométrie de 0,3 à 0,5 mm, Surface spécifique de 550 m^2/g .

Dosage des composés organiques

Le dosage des composés simples a été réalisé sur un spectrophotomètre de type « Spectrophotomètre Jenway 6405 UV/Vis » à différentes longueurs d'onde (270 nm pour le phloroglucinol et 220 nm pour l'acide pyromellitique). Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons.

Description des essais de Jar Test

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. Cet appareil permet d'agiter simultanément les solutions contenues dans une série de béchers de 500 ml. Les solutions enrichies en composés organiques et en réactifs (coagulant et CAP ou CAG) 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 tableau 2 récapitule les conditions expérimentales adoptées au cours des essais.

Tableau 2 : Conditions expérimentales des essais de combinaison Sulfate d'aluminium / Charbon actif en eau distillée.

Paramètres	Acide pyromellitique	Phloroglucinol
Concentration initiale C_0 (mg/l)	5 et 10	10
Dose de coagulant (mg/l)	25 à 200	10
Dose de charbon actif (mg/l) (CAP ; CAG)	0 à 4000	0 à 4000
pH (CAP)	3 à 8	3 à 9
pH (CAG)	3 à 8	3 à 9

Le pourcentage d'abattement de composés organiques lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement exprimé 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.

RESULTATS ET DISCUSSION

Elimination par le sulfate d'aluminium seul en eau distillée

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante des composés organiques phloroglucinol et acide pyroméllitique (10 mg/l) en eau distillée (pH ajusté à 7). Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. Le tableau 3 permet de récapituler l'ensemble des résultats en utilisant le sulfate d'aluminium seul. Les rendements maxima et les doses optimales de coagulant pour une concentration constante des deux composés organiques y sont présentés.

Tableau 3: Résultats optima des essais de coagulation-floculation en eau distillée.

Paramètres	Phloroglucinol	Acide pyroméllitique
Concentration initiale (mg/l)	10	10
Dose optimale de coagulant (mg/l)	10	400
Rendement %	20,59	98,06
pH initial	7	7

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, au pH de nos essais. La deuxième catégorie se rapporte à l'acide pyroméllitique et qui est parfaitement éliminé dans les conditions de nos essais. D'après *Lefebvre* (1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH) contigus sur ce dernier composé semble lui conférer un comportement semblable aux substances humiques. Par contre et comme attendu (*Lefebvre* et

Legube, 1993; Rahni, 1994; Semmens et Ayers, 1985), 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 éliminés. Dans nos conditions expérimentales, c'est le cas du phloroglucinol. Des travaux antérieurs (Ahour et Guesbaya, 2005) avaient pu également mettre en évidence que le phénol et le résorcinol étaient très peu éliminés quelle que soit la dose de coagulant. L'étude de Hecini et Achour (2008) montre également que des composés tels que le phloroglucinol et le phénol, sont faiblement éliminés par coagulation-floculation, à pH non ajusté. Pour l'acide pyromellitique, Rezeg (2004) a pu mettre en évidence que, d'une part le pH optimal se situe entre 5 et 6 et que d'autre part, les réactions sont stœchiométriques entre la teneur initiale du composé organique et le taux de coagulant, les rendements d'élimination augmentant en même temps que la concentration initiale du composé.

Combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif en eau distillée

Effet de la dose de charbon actif

En eau distillée, les doses d'adsorbants varient de 0 à 4000 mg/l en utilisant le charbon actif en grains et en poudre. Concernant la dose de coagulant, une dose optimale de 10 mg/l a été utilisée à un pH =7 pour traiter des solutions de phloroglucinol (10 mg/l).

Les résultats obtenus (figure1) montrent que les rendements d'élimination du phloroglucinol augmentent avec l'accroissement de la masse de charbon actif en poudre ou en grains et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 60,71% à une dose optimale de 200mg/l pour le charbon actif en poudre et 47,06 % à une dose optimale de 2000mg/l pour le charbon actif en grains, lorsque le milieu est à pH= 7.

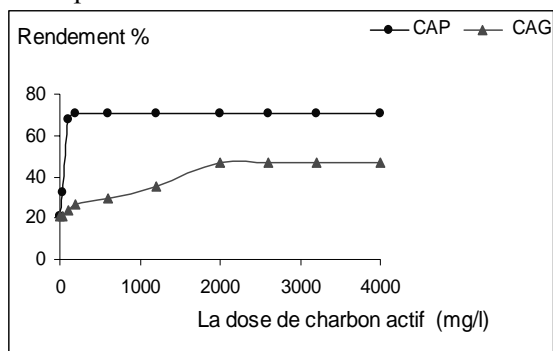


Figure 1 : Effet de la dose de charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination du phloroglucinol (10 mg/l). Dose de coagulant = dose optimale = 10 mg/l ; pH =7

Les essais de combinaison sont conduits sur l'acide pyromellitique avec des concentrations différentes de 5mg/l et 10 mg/l et en présence de doses variables de charbon actif en poudre ou en grains de 0 à 4000mg/l. Dans un premier temps, nous avons considéré une dose optimale de coagulant, soit 100mg/l pour une concentration d'acide pyromellitique de 5mg/l puis une dose de 200 mg/l en coagulant pour une concentration du composé organique de 10mg/l (Figures 2 et 3). Les essais sont réalisés en milieu ajusté à pH = 7. Les valeurs optimales adoptées pour la dose de coagulant dérivent de la relation stœchiométrique entre la teneur initiale de l'acide pyromellitique et le taux de coagulant : ($Y = 20 X$) d'après Rezeg (2004).

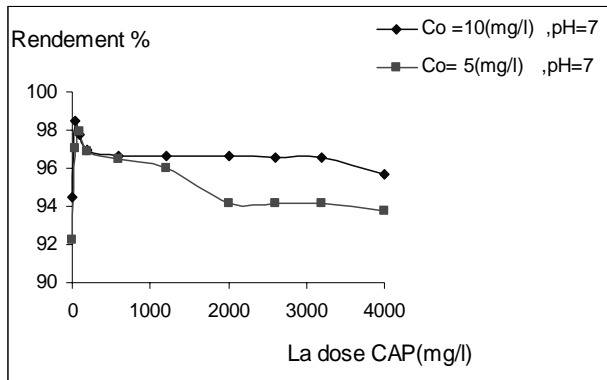


Figure 2: Influence de la dose de CAP sur l'élimination de l'acide pyromellitique à différentes concentrations à pH ajusté = 7 ; dose de coagulant = dose optimale = constante

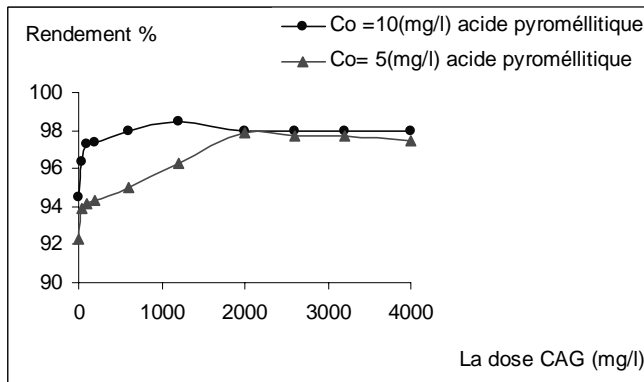


Figure 3: Influence de la dose de CAG sur l'élimination de l'acide pyromellitique à différentes concentrations à pH ajusté = 7 ; dose de coagulant = dose optimale = constante

Les rendements d'élimination de l'acide pyromellitique sur le charbon actif en poudre sont élevés et augmentent au fur et à mesure que la dose de charbon augmente jusqu' à un pic à l'optimale qui atteint 40mg/l pour une concentration de 10mg/l en acide pyromellitique; le rendement maximal d'élimination est de 98,49%. Au-delà de cet optimum, nous observons une légère diminution dans les rendements. Le même phénomène est observé pour une concentration de 5 mg/l de l'acide pyromellitique qui donne un rendement moins élevé que les rendements de la concentration de 10mg/l, un pic d'efficacité à 97,91 % pour une dose de charbon 100mg/l. Les rendements d'élimination du phloroglucinol et de l'acide pyromellitique sur charbon actif en poudre sont apparus comme supérieurs à ceux obtenus avec le charbon actif en grains. Ceci peut être expliqué par une différence au niveau de la nature des interactions entre le soluté et les sites superficiels du matériau et par une différence au niveau de la surface totale accessible aux solutés (porosité, aire spécifique). Dans un second temps, nous avons utilisé des doses de coagulant inférieures à l'optimale mais uniquement avec le charbon actif en poudre pour une concentration de 10 mg/l en acide pyromellitique. Les essais sont réalisés en milieu ajusté à ph = 7 ou à ph =5,5 (Figure 4).

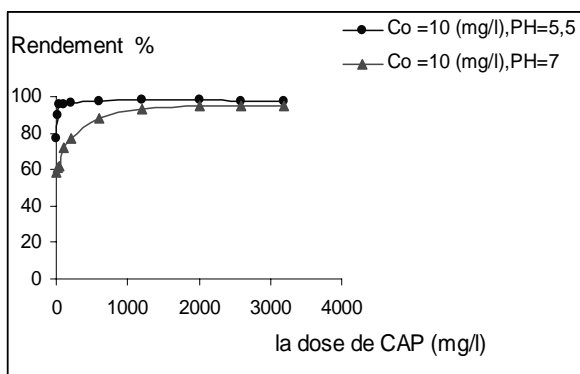


Figure 4 : Effet de la dose de CAP sur l'élimination de l'acide pyromellitique (10 mg/l) à pH =5,5 et pH = 7. Dose de coagulant =50mg/l < dose optimale.

En se plaçant dans ces conditions, les rendements d'élimination de l'acide pyromellitique sur le charbon actif en poudre varient assez peu selon les concentrations et les pH. Toutefois, l'élimination est meilleure à pH =5,5 qu'à pH=7, et pour une concentration de 10mg/l, les résultats sont supérieurs à 98%. Pour une dose de coagulant très inférieure à la dose optimale, les rendements bien qu'inférieurs à ceux du cas précédent, restent très intéressants du point de vue de l'efficacité et tout à fait acceptables en pratique.

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. Un autre mécanisme de surface consisterait en un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface des floes, voire même une adsorption purement physique comme dans le cas du phloroglucinol en présence de charbon actif.

Effet du pH

Nous représentons sur les figures 5 et 6, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH au cours de la combinaison coagulant/ charbon actif. Signalons que les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondent à l'optimum de leur élimination, une dose égale à 10mg/l pour le phloroglucinol et 200mg/l pour l'acide pyromellitique. Les doses ajoutées en charbon actif correspondent aux doses optimales précédemment déterminées. Pour le phloroglucinol : 200 mg/l en CAP, 2000mg/l en CAG, et pour l'acide pyromellitique : 40mg/l en CAP, 1200 mg/l en CAG.

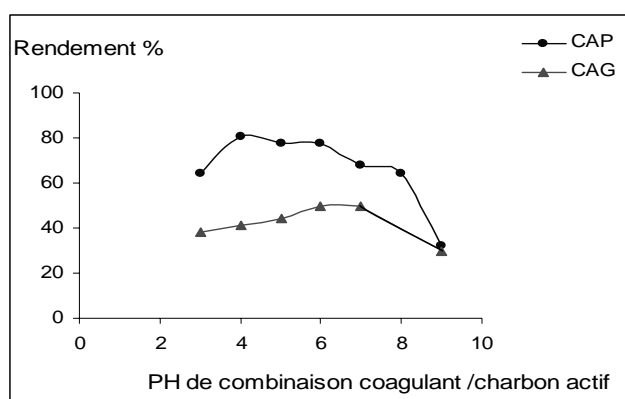


Figure 5 : Effet du pH sur l'élimination du Phloroglucinol (10 mg/l);
Dose de coagulant = 10mg/l; Dose CAP = 200 mg/l; Dose CAG = 2000 mg/l;
pH = 7.

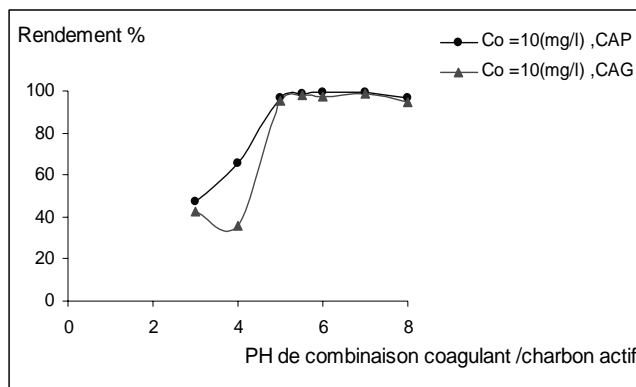


Figure 6: Effet du pH sur l'élimination de l'acide pyromellitique (10 mg/l) ; Dose de coagulant = 200 mg/l ; Dose CAP = 40 mg/l, Dose CAG = 1200 mg/l

En eau distillée, l'élimination optimale dans le cas de la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif, est apparue pour des pH entre 4 à 7 pour le phloroglucinol dans le cas du CAP et 6 à 7 pour le CAG. Pour l'acide pyromellitique, la gamme optimale est de pH = 5 à 8 pour les deux types de charbon actif. Le pH optimal est inférieur ou proche du pKa des composés testés (phloroglucinol et l'acide pyromellitique).

En présence de sulfate d'aluminium, le charbon actif et notamment le CAP pourrait conserver son pouvoir adsorbant vis-à-vis de ces composés qui ne se complexent pas à l'aluminium. *Cathalifaud et al.* (1995) indiquent ainsi que ce serait le cas de composés tels le phénol ou le pyrocatechol et tous ceux dont le pKa est supérieur au pH d'étude.

CONCLUSION

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium seul puis combiné avec le charbon actif en poudre eu en grains, de deux composés organiques le phloroglucinol et l'acide pyromellitique en eau distillée.

Conformément à la bibliographie, les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination, par le coagulant seul, d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, le phloroglucinol a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant à pH égal à 7. Par contre, l'acide pyromellitique a été bien éliminé à pH = 7 dans le cas de la coagulation-floculation seule. Concernant les rendements d'élimination du phloroglucinol et de l'acide pyromellitique à une concentration de 10mg/l, à pH = 7, pour une dose optimale de coagulant et des doses variables en charbon actif, l'ordre d'efficacité est comme suit : $R\%_{\text{coag} + \text{CAP}} > R\%_{\text{coag} + \text{CAG}} > R\%_{\text{coag seul}}$. Les conditions optimales obtenues ont permis

d'abattre plus de 98% de l'acide pyromellitique et 80% de phloroglucinol en présence de charbon actif en poudre.

L'élimination optimale dans le cas de la combinaison sulfate d'aluminium /charbon actif, est apparue pour des pH entre 4 à 7 pour le phloroglucinol dans le cas du CAP et 6 à 7 pour le CAG. Pour l'acide pyromellitique, la gamme optimale est de pH = 5 à 8 pour les deux types de charbon actif.

La présence des adjuvants, notamment le charbon actif en poudre en mélange avec le sulfate d'aluminium pourrait donc donner des résultats aussi intéressants et même parfois meilleurs que lors de l'emploi du coagulant seul, notamment dans le cas des composés aromatiques simples.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., GUERGAZI S., HARRAT N. (2009). Pollution organique des eaux de barrage de l'Est algérien et effet de la chloration. « L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009 », Partie IV, Chapitre 14
- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, 4,153-168.
- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2006). Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, 5,171-178.
- CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1995). Optimization of micropollutant removal on to powdered activated carbon during the coagulation-floculation step, J. Water SRT-Aqua., 44, 2, 55-59.
- HECINI L., ACHOUR S. (2008). Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57.
- 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.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1993). Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.
- RAHNI M. (1994). Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferreux en milieu aqueux : Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- REZEG A. (2004). Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- REZEG A., ACHOUR S. (2005). Elimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 4, 141-152.

- SEMMENS M. J., AYERS K. (1985). Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River Water, *Journal AWWA*, 77, 5, 79-84.
- THURMAN E. M. (1985). *Developments in biogeochemistry : Organic geochemistry of natural waters*, Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.