



IMPACT DE LA COMBINAISON SULFATE D'ALUMINIUM/CHARBON ACTIF EN POUDRE SUR L'ÉLIMINATION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES REFRACTAIRES PAR COAGULATION-FLOCCULATION

IMPACT OF THE COMBINATION OF ALUMINUM SULPHATE/ACTIVATED CARBON POWDER ON THE REMOVAL OF REFRACTORY ORGANIC MICROPOLLUTANTS BY COAGULATION-FLOCCULATION

BACHA N., ACHOUR S.

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface -LARHYSS
Faculté des Sciences et de la Technologie - Université de Biskra –
B.P. 145 R.P, 07000, Algérie

bachanaima@yahoo.fr ; samia.achour@larhyss.net

RESUME

L'objectif de l'étude est d'améliorer l'élimination de composés organiques réfractaires au cours de la coagulation-floculation en présence de coagulant seul puis en combinaison avec le charbon actif en poudre. Les essais de Jar-Test ont été réalisés en laboratoire sur des composés organiques aromatiques (acide salicylique, paracétamol) dissous dans l'eau distillée. Les essais ont eu pour but d'évaluer les rendements d'élimination des composés organiques pour des doses de réactifs et des pH variables.

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 du paracétamol et de l'acide salicylique, notamment à pH assez voisin de la neutralité.

Mots-clés : Sulfate d'aluminium ; charbon actif ; composés aromatiques réfractaires ; Jar Test ; mécanismes.

ABSTRACT

The objective of the study is to improve the removal of refractory organic compounds during coagulation-flocculation in the presence of coagulant alone and then in combination with activated carbon powder. The Jar-Test was performed in the laboratory on aromatic organic compounds (salicylic acid, paracetamol) dissolved in distilled water. The purpose of the tests was to evaluate the removal efficiencies of organic compounds for variable doses of reagents and pH.

The interactions of organic compounds in the presence of the coagulant combined with the activated carbon would be surface mechanisms (physical adsorption, ligand exchange or complexation on the surface of flocs of aluminum hydroxide or activated carbon). The results obtained indicate that activated carbon powder has a significant impact on the improvement of the elimination efficiencies of paracetamol and salicylic acid, especially at a pH close to neutrality.

Keywords: Aluminium sulphate ; activated carbon powder ; refractory aromatic compounds ; jar test ; mechanisms.

INTRODUCTION

Lors de ces dernières décennies, de nombreuses molécules chimiques ont été détectées et quantifiées dans les eaux naturelles et les avancées en toxicologie et en épidémiologie permettent d'évaluer leurs effets sur la santé. La plupart de ces nouvelles substances sont issues de l'augmentation de la production et de l'utilisation de composés naturels dérivés (engrais, métaux,...), ainsi que de nouvelles molécules de synthèse (pesticides, produits pharmaceutiques, cosmétiques,...) (Legube, 2017). 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). 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 (Khelili et al, 2010).

La coagulation–floculation, traditionnellement considérée comme un procédé lié à l'élimination des états dispersés (matières en suspension ou colloïdes), peut devenir efficace vis-à-vis de l'abattement de la charge organique dissoute à condition de se placer dans des conditions optimales souvent différentes de celles exigées pour l'élimination de la turbidité (Achour et Guesbaya, 2005). Après traitement au sulfate d'aluminium seul, il peut subsister une fraction importante de composés organiques dissous.

La lutte pour éliminer la pollution dissoute fait appel à plusieurs armes que le traicteur d'eau peut utiliser séparément ou associées, mais le plus souvent en plusieurs étapes successives (Degrémont, 2005). Parmi elles, l'utilisation du charbon actif en poudre est ainsi universellement connue pour son aptitude à adsorber un grand nombre de polluants minéraux ou organiques. Divers travaux ont par ailleurs mis en exergue sa capacité à fixer les composés organiques aussi bien à faible qu'à fort poids moléculaire selon la structure du charbon actif utilisé (Le Cloirec, 1985 ; Baudu et al, 2001).

Au cours de cette étude, l'objectif est d'évaluer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium en combinaison avec le charbon actif en poudre sur des molécules organiques simples et considérées comme réfractaires car constituant une préoccupation environnementale émergente.

Les essais portent sur des substances aromatiques à fonctions acides (Acide salicylique) et un composé d'origine pharmaceutique (Paracétamol). 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 poudre) en vue d'une élimination maximale des composés organiques réfractaires précités.

MATERIEL ET METHODES

Tous les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire LARHYSS (Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface) de l'université de Biskra (Algérie).

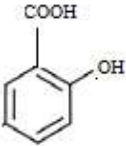
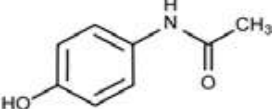
Solutions et réactifs

Solutions de composés organiques

Les essais de coagulation-floculation ont été conduits sur des solutions préparées par dissolution des composés organiques réfractaires (acide

salicylique, paracétamol) dans l'eau distillée. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques des composés organiques simples testés

Acide salicylique	Paracétamol
	
Masse Molaire = 138,12 g/mole	Masse Molaire= 151,16 g/mole
pKa _{COOH} = 2,98	pKa _{OH} = 9,5
pKa _{OH} = 13,6	Formule brute : C ₈ H ₉ NO ₂
Formule brute : C ₇ H ₆ O ₃	

Préparation du coagulant

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique : [Al₂(SO₄)₃, 18H₂O] et pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

Charbon actif

Le charbon actif est sous forme de poudre (CAP) et est mésoporeux. Sa granulométrie est de 20 µm, sa surface spécifique de 658 m²/g (Bouchemal et Achour, 2007).

Dosage des composés organiques

Le dosage des composés testés a été réalisé sur un spectrophotomètre de type «UV/Vis OPTIZEN 2120 UV» à différentes longueurs d'onde (295 nm pour l'acide salicylique et 276 nm pour le paracétamol). 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

Impact de la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en poudre sur l'élimination de micropolluants organiques réfractaires par coagulation-floculation

composés organiques et en réactifs (coagulant et CAP) 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.

Pour les essais avec le coagulant seul, et 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 composés organiques exprimées en mg/l.

Les essais de floculation-adsorption sont également réalisés sur le même floculateur de laboratoire et des conditions d'agitation identiques.

Après ce processus d'agitation, des prélèvements s'effectuent dans chaque bécher. Les échantillons prélevés sont maintenus sous une centrifugation de 3000tr/min pendant une heure, sur une centrifugeuse de type HETTICH EBA20. Le dosage des composés s'effectue par la suite par spectrophotométrie.

Les essais de coagulation seule ont été réalisés en eau distillée avec ajustement du pH à 7

Les essais de floculation-adsorption sont effectués en combinant le sulfate d'aluminium aux doses optimales avec le charbon actif en poudre, en variant dans un premier les doses de CAP puis le pH (Gamme de 2 à 10).

RESULTATS ET DISCUSSION

Effet de la coagulation-floculation en présence du sulfate d'aluminium seul

Avant d'entamer les essais concernant l'effet de la dose du charbon actif en poudre (CAP), les solutions synthétiques des composés organiques sont préparées à une concentration de 5 mg/l en paracétamol et en acide salicylique en eau distillée avec un pH ajusté à 7. Ces solutions sont soumises à l'essai de jar test avec le coagulant seul pour obtenir la dose optimale de sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.

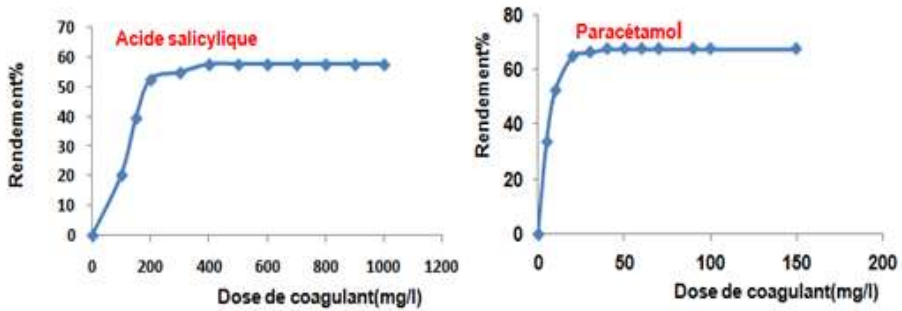


Figure 1 : Effet de la dose de sulfate d'aluminium sur l'élimination des composés organiques réfractaires testés en eau distillée.

[Paracétamol] = [Acide salicylique] = 5mg/l ; pH = 7.

De même qu'il a pu être observé pour des composés simples phénoliques ou carboxylés (Achour et Guesbaya, 2005 ; Bacha et Achour, 2013), nous pouvons observer aussi bien pour le paracétamol que pour l'acide salicylique, une augmentation des rendements d'élimination avec la dose de coagulant introduit. Toutefois, il existe une dose optimale au-delà de laquelle les rendements se stabilisent. Les résultats de la figure 1 indiquent ainsi que les doses optimales de coagulant en eau distillée et à pH neutre égal à 7 sont de 300 mg/l et 40mg/l en sulfate d'aluminium respectivement pour l'acide salicylique et le paracétamol.

Concernant les rendements d'élimination, ils restent assez moyens (De l'ordre de 60% à l'optimum) comparés à ceux obtenus par floculation de substances humiques (Achour et Guesbaya, 2006).

Compte tenu du pH neutre, l'élimination de ces composés par le sulfate d'aluminium pourrait s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques insolubles ou même solubles cationiques et la matière organique. Ces mécanismes de surface pourraient aussi consister en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floc d'hydroxyde d'aluminium (Rahni, 1994 ; Bacha et Achour, 2017).

Effet de la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif pour des doses variables de CAP

Une fois que la dose optimale du coagulant est déterminée, des quantités croissantes en CAP (0 à 100 mg /l) sont combinées avec cette dose pour le

paracétamol et pour l'acide salicylique. Les teneurs en CAP sont introduites pendant l'agitation lente avec l'ajustement du pH à 7. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.

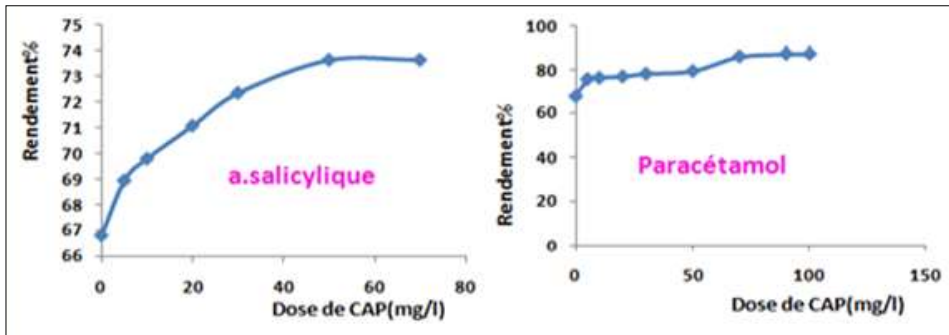


Figure 2 : Elimination des composés organiques réfractaires par le CAP combiné aux doses optimales de sulfate d'aluminium en eau distillée.

[Paracétamol] = [Acide salicylique] = 5mg/l ; pH = 7.

L'introduction du charbon actif en poudre (CAP) combiné à la dose optimale du coagulant (300 mg/l pour l'acide salicylique et 40 mg/l pour le paracétamol), améliore notablement les rendements d'abattement de l'acide salicylique (74%) et le paracétamol (89%). Il est à noter également que ces rendements augmentent avec l'accroissement des teneurs en CAP ajouté.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les rendements d'élimination des composés choisis en présence du charbon actif en poudre sont supérieurs à ceux obtenus lorsque le coagulant est utilisé seul. Par ailleurs, les rendements d'élimination des composés testés sont améliorés et non négligeables même à de faibles doses de CAP.

L'amélioration des rendements d'élimination de l'acide salicylique et du paracétamol, observée lors de la combinaison du sulfate d'aluminium et du CAP, peut être attribuée à la rétention des molécules de ces composés à la surface du CAP. Le CAP utilisé au cours de ces essais étant mésoporeux, la faible taille moléculaire des composés organiques peut leur permettre également une diffusion au sein de la porosité du CAP. De très bons résultats avaient par ailleurs été observés avec le même CAP au cours des essais d'adsorption de la tyrosine eau distillée (Bouchemal et Achour, 2007).

La présence de groupements fonctionnels spécifiques (carboxyle, hydroxyle et amide) sur le cycle des composés réfractaires peut également expliquer une plus grande réactivité.

Le tableau 2 permet de récapituler et de comparer les rendements dans le cas du coagulant seul et combiné au charbon actif en poudre.

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats d'élimination des composés organiques réfractaires choisis (5mg/l) par le coagulant seul (SA) et par la combinaison SA+CAP

	Acide salicylique		Paracétamol	
	SA Seul	SA+CAP	SA Seul	SA+CAP
Dose optimale de coagulant (mg/l)	300	300	40	40
Dose optimale de Charbon actif (mg/l)	-	50	-	90
Rendement%	66	74	67	89

Le charbon actif, d'après Yuasa et al. (1997), possède un coefficient d'adsorption plus élevé pour les fractions de faible poids moléculaire que pour les fractions de poids moléculaire élevé. D'autre part, la littérature précise que contrairement aux molécules organiques aliphatiques, les molécules aromatiques sont bien éliminées par rétention sur le charbon actif (Le Cloirec, 1985 ; Dabrowski et al, 2005). Les composés testés seraient retenus sur le charbon actif, comme pour la plupart des molécules organiques dans l'eau, par une adsorption physique. En effet, l'ensemble des études réalisées par Didier (1997) sur cinq charbons actifs différents permettent de conclure que le mécanisme principal d'adsorption des polluants étudiés (phénols et phtalates) est de la physisorption dans la porosité des charbons actifs. De même, l'étude d'adsorption des molécules organiques (phénol, paranitrophénol, acides benzoïque, salicylique et picrique) sur des charbons actifs bruts ou ayant subi des traitements, indique que les phénomènes d'adsorption sont essentiellement dus aux interactions de Van der Waals mis en évidence par leur aspect énergétique (Julien et al., 1994).

Effet du pH sur l'élimination des composés organiques réfractaires par la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif

Dans le but d'étudier l'effet du pH sur l'élimination de l'acide salicylique et du paracétamol lors de la combinaison de sulfate d'aluminium avec le CAP, nous avons procédé à un essai de jar test sur des solutions synthétiques dopées en

composés choisis (5mg/l) et pour lesquelles nous avons varié les valeurs du pH de 2 à 10 pour des doses optimales en coagulant et en CAP.

Le suivi de l'évolution des rendements d'élimination des composés testés est représenté sur la figure 3.

D'après les résultats obtenus, l'acide salicylique présente globalement une meilleure élimination entre pH 5 et 7 alors que pour le paracétamol, des rendements importants sont obtenus sur une plus large gamme de pH (2 à 7) mais ces rendements sont plus appréciables entre pH 4 et 7.

Un rendement maximal est obtenu à pH=7, pour l'acide salicylique et le paracétamol, il est respectivement de 78% et 85%. Au-delà d'un pH=7, le pourcentage d'abattement des composés testés diminue progressivement jusqu'à une valeur inférieure à 25 % à pH=9.

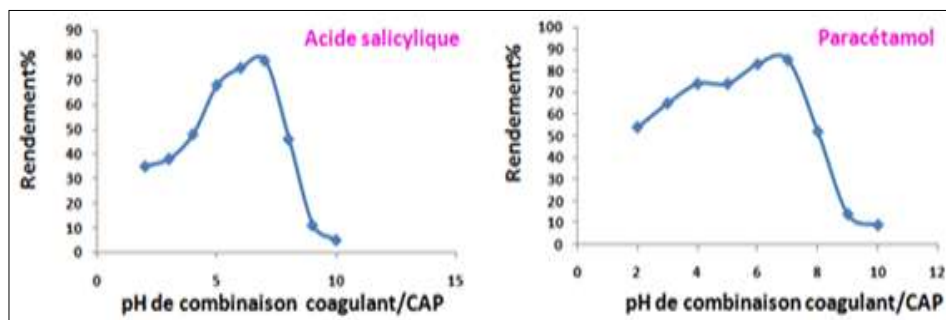


Figure 3 : Effet du pH sur l'élimination de l'acide salicylique et du paracétamol (5mg/l) au cours de l'essai de combinaison sulfate d'aluminium/CAP.

Acide salicylique : Dose de coagulant =300 mg/l ; Dose de CAP = 50 mg/l.

Paracétamol : Dose de coagulant =40 mg/l ; Dose de CAP = 90 mg/l.

Tous ces résultats indiquent que la variation du pH des solutions influe directement sur les pourcentages d'élimination des composés organiques étudiés. Ceci pourrait être lié d'une part à la nature des substituants sur les cycles aromatiques ainsi qu'à leurs pKa. Ainsi, selon la valeur du pH, la spéciation du composé organique peut mener à une plus ou moins grande rétention sur le CAP. Introduit au cours de l'agitation lente, après le coagulant, le CAP peut conserver ses propriétés adsorbantes.

Diverses recherches ont mis en évidence que la vitesse d'adsorption de la matière organique naturelle par le CAP augmente avec l'abaissement du pH

(Weber et al, 1983). Il en est de même pour l'adsorption de l'atrazine qui diminue quand le pH augmente (Ayele et al, 1995).

Newcomb (1999) qui a étudié l'influence du pH sur le phénomène d'adsorption a constaté que, lorsque les interactions électrostatiques impliquant la matière organique sont minimisées pour de faibles valeurs de pH, l'adsorption suit un mécanisme de remplissage de pores.

Par ailleurs, Cathalifaud et al. (1998) ont constaté qu'à pH inférieur à 5.5, l'élimination des acides fulviques lors de leur adsorption sur le CAP est augmentée en présence d'ions Al^{3+} . Cette promotion de l'adsorption, selon ces mêmes auteurs, pourrait correspondre à la formation d'un complexe (Al^{3+} -molécule organique) plus adsorbable que la molécule seule.

CONCLUSION

L'objectif de l'étude était d'améliorer l'élimination de composés organiques réfractaires (paracétamol et acide salicylique) par le procédé de coagulation-floculation en présence du sulfate d'aluminium en combinaison avec un matériau adsorbant (charbon actif en poudre).

Les résultats obtenus et leur discussion ont mis en évidence l'influence de paramètres réactionnels tels que les doses de réactifs et le pH sur l'importance et l'évolution des pourcentages d'élimination des composés organiques testés.

A pH neutre, ces deux composés réfractaires sont moyennement éliminés par le sulfate d'aluminium par des mécanismes spécifiques de surface avec les formes hydrolysées de l'aluminium.

L'utilisation du CAP conjointement au sulfate d'aluminium améliore notablement les rendements d'élimination des deux composés organiques, notamment à pH entre 4 et 7. La faible masse moléculaire et la nature des substituants sur leurs cycles pourraient expliquer également la réactivité du paracétamol et de l'acide salicylique. Les mécanismes prédominants seraient liés essentiellement à des phénomènes de surface et/ou de complexation.

REFERENCES

- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, n°4, pp.153-168.

Impact de la combinaison sulfate d'aluminium/charbon actif en poudre sur l'élimination de micropolluants organiques réfractaires par coagulation-floculation

- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2006). Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, n°5, pp.171-178.
- ACHOUR S., GUERGAZI S., HARRAT N. (2009), Pollution organique des eaux de barrage de l'Est algérien et effet de la chloration. In « L'état des ressources en eau au Maghreb en 2009 », Partie IV, Chapitre 14, Ed. UNESCO et GEB-Environnement, Rabat, Maroc.
- AYELE J., MAHI A., MAZET M. (1995). Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, Revue des Sciences de l'Eau, Vol. 8, n°8, pp. 355-370.
- BACHA N., ACHOUR S. (2013). Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/ acide pyromellitique en eau distillée, Larhyss JOURNAL, n°13, pp.109-123.
- BACHA N., ACHOUR S. (2017). Essais de coagulation de l'acide pyromellitique en milieux aqueux minéralisés, Journal of Water and Environmental Sciences, Vol. 1, Numéro spécial ICWR 2, pp.235-242.
- BAUDU M., GUIBAUD G., RAVEAU D., LAFRANCE P. (2001). Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs, Water Quality Research Journal of Canada, Vol. 36, n° 4, pp.631-657
- BOUCHEMAL F., ACHOUR S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, Larhyss Journal, n°6, pp. 81-89.
- CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1998). Effet de la présence d'aluminium sur l'adsorption des acides fulviques naturels sur cap (aluminium effect upon adsorption of natural fulvic acids onto pac), water research, vol.32, issue 8, pp. 2325-2334.
- DABROWSKI A, PODKOSCIELNY P, HUBICKI Z, BARCZAK M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, chemosphere, vol. 58, issue 8, pp.1049-1070.
- DIDIER F. (1997). Mécanismes d'interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement, Thèse Doctorat, Institut National polytechnique de Lorraine, France, 264p.
- JULIEN F, BAUDU M, MAZET M. (1994). Conséquences de la modification des caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs sur l'adsorption de molécules organiques, journal water str, vol.43, issue 6, pp.278-286.
- KHELILI H., ACHOUR S., (2010). Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face à des polluants organiques aromatiques, Larhyss Journal, N°9, pp.99-110.
- LE CLOIREC P., (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse de Doctorat en Sciences physiques, Université de Rennes, France, 235p.

- LEGUBE B., (2017). La production d'eau potable, un enjeu majeur de santé publique, Encyclopédie de l'Environnement, <http://www.encyclopedie-environnement.org/?p=4784>
- NEWCOMB G., (1999). Charge Vs. Porosity-Some influence on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon, *Water Science Technology*, Vol.40, n°9, pp.191-198.
- RAHNI M. (1994). Coagulation-floculation de quelques composés organiques par le fer ferrique en milieu aqueux- Etude de mécanismes et comparaison avec l'adsorption sur oxyde métallique, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 141p.
- WEBER W.J.Jr, VOICE T.C., JODELLAH A. (1983). Adsorption of humic substances: The effects of heterogeneity and system characteristics, *Journal of America works association*, Vol.75, Issue 12, pp.612-619
- YUASA A., LI F., MATSUI Y., EBIE K. (1997). Characteristics of competitive adsorption of aquatic humic substances onto activated carbon. *Water Science and Technology*, Vol.36, Issue 12, pp.231-238.