



ELIMINATION DES COMPOSES ORGANIQUES PHENOLIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION AU SULFATE D'ALUMINIUM

HECINI L., ACHOUR S.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface - LARHYSS
Université de Biskra, BP 145 RP, 07000, Algérie
samia.achour@larhyss.net

RESUME

L'objectif de l'étude est d'observer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques à fonctions phénoliques (phénol et catéchol). 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, teneur initiale en composés organiques). 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.

Mots clés : Phénol, catéchol, floculation, sulfate d'aluminium, mécanismes.

ABSTRACT

The objective of the study is to observe the effectiveness of the coagulation-flocculation by aluminium sulphate on the removal of organic compounds based on phenolic (phenol and catechol). Trials of Jar-Test has been made on phenolic compounds dissolved in distilled water and several reaction parameters were varied (pH, coagulant dose, organic content). The obtained results indicate that the process efficiency depends on the number and position of phenolic groups on molecules. The main mechanisms would be either a physical adsorption, an exchange of ligand or complexation on the floc surface of aluminum hydroxide.

Keywords: Phenol, catechol, flocculation, aluminium sulphate, mechanisms.

INTRODUCTION

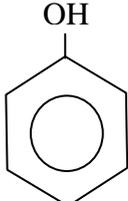
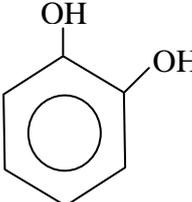
La dégradation de notre environnement et de la vie aquatique, devient une préoccupation grandissante avec l'accroissement de la démographie, l'augmentation de l'industrialisation et la commercialisation toujours plus élevée de substances chimiques (*Plagellat, 2004*). Tout ceci oblige à faire de plus en plus appel à des eaux d'origines diverses, notamment les eaux de surface. 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...) (*Lefebvre et Croue, 1995*). Les eaux usées contiennent aussi des composés organiques qui peuvent être formés d'hydrates de carbone, de protéines, de matières grasses, de pesticides, de phénols, etc... (*Environnement Canada, 2002*). Les phénols et les composés phénoliques sont parmi les formes les plus répandues de polluants chimiques dans les eaux usées industrielles (*Giabbai et al., 1985*). Ils proviennent principalement des raffineries de pétrole, d'usines de conversion du charbon, des produits pétrochimiques, les produits pharmaceutiques, etc... Ils sont potentiellement toxiques (*Rajkumar et al., 2005*). Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux ces composés organiques responsables de l'instabilité de la qualité de l'eau dans le temps. La coagulation floculation apparaît de plus en plus comme non seulement un procédé de clarification mais également comme un traitement d'élimination spécifique capable, dans une certaine mesure de rivaliser avec des traitements plus coûteux comme l'adsorption sur charbon actif (*Fiessinger, 1980*) ou l'oxydation par l'ozone (*Mouchet, 1991*). L'efficacité de ce procédé dépend de la composition du milieu aqueux, de la nature du coagulant introduit ainsi que de la nature des matrices minérales et organiques (*Desjardins, 1997*). Nombre de recherches portent encore sur les conditions optimale de floculation (*Guesbaya, 1998; Lefebvre et Legube, 1993; Achour, 2001*) mais plus particulièrement sur l'influence du pH et la dose de coagulant. De ce fait, Nous avons réalisé une étude sur la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium des composés organiques simples 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. Nous présenterons les résultats des essais que nous avons réalisés sur des solutions synthétiques de composés organiques modèles(phénol, catéchol) dissous dans l'eau distillée.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Préparation des solutions de composés organiques

Les composés organiques testés sont représentés par le phénol et le catéchol et 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. Notons que pour chaque milieu de dilution, nous avons préparé une solution mère de 100 mg/l de chacun des composés organiques testés. Celle-ci a servi d'une part, dans la préparation des solutions étalons et d'autre part lors des essais en solutions synthétiques. Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité variant entre 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH compris entre 6,18 et 6,73.

Tableau 1 : Caractéristiques des composés organiques étudiés

Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)	pKa (20°C)
Phénol C ₆ H ₅ OH		94	9,89
Catéchol C ₆ H ₄ (OH) ₂		110	9,85; 13

Préparation du coagulant

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique [Al₂(SO₄)₃.18H₂O]. Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

Méthode de dosage

Le dosage des composés simples, phénol et catéchol, a été réalisé sur un spectrophotomètre (JENWAY 6405 UV/Vis) à la longueur d'onde $\lambda = 270$ nm (Caractéristique de la bande benzoïque).

Des essais ont été également réalisés sur le même spectre d'absorbance UV-visible à une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm uniquement pour le catéchol. Le pourcentage d'abattement de ces composés phénoliques est évalué par la mesure de l'absorbance (A).

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 floculation

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 le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500 ml d'eau.

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 lors des essais en solutions synthétiques est évalué par le rendement qui s'exprime par :

$$R(\%) = 100 \times \frac{C_o - C_f}{C_o}$$

C_o et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l. Les concentrations finales des composés organiques sont déduites à partir des courbes d'étalonnage qui ont été établies préalablement pour chaque composé.

RESULTATS ET DISCUSSION

Influence de la dose de coagulant

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante du phénol ou du catéchol (20 mg/l) en eau distillée. Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. La figure 1 présente les résultats définitifs obtenus. Ils montrent que les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés. De plus, l'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre.

Nous pouvons ainsi distinguer que le pourcentage d'abattement du phénol est faible. Ce composé présente un optimum d'élimination observé pour les faibles ou moyennes doses de coagulants, inférieures à 50 mg/l. Par ailleurs, le catéchol est partiellement éliminé. A l'optimum, l'élimination du phénol atteint 13,54 % alors que celle du catéchol atteint 26,70%. Ces rendements sont observés respectivement pour une dose de 40 mg/l et de 150 mg/l en sulfate d'aluminium. Le catéchol semble peu sensible à la variation et à l'augmentation du dosage en sulfate d'aluminium.

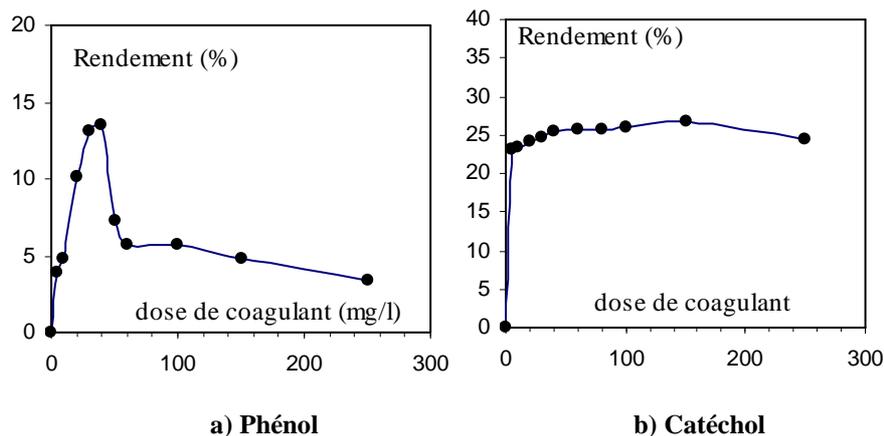


Figure 1: Influence de la dose de coagulant sur l'élimination des composés phénoliques (20mg/l)

En se référant aux données bibliographiques (Julien et al., 1994), les molécules aromatiques n'ayant pas de groupement fonctionnel ou ayant un seul groupement fonctionnel non ionisé (ou très peu ionisé) au pH des essais ne sont pas (ou très peu) éliminées par coagulation-floculation. Dans le cadre de cette étude, il s'agit du phénol.

Des travaux antérieurs (Achour, 2001; Guesbaya, 1998) avaient pu également mettre en évidence que le phénol et le résorcinol étaient très peu éliminés quelle que soit la dose de coagulant.

Au cours d'expériences de coagulation-floculation par l'ajout de sels de fer aux molécules comme le catéchol, l'acide salicylique ou l'acide tannique (Rakotonaviro et al., 1989), il est noté l'apparition d'une coloration du milieu par formation d'un complexe absorbant dans le visible, coloration et complexe qui disparaissent pour l'optimum de coagulation-floculation. Le même phénomène est observé dans le cas de nos essais sur le catéchol. L'introduction du sulfate d'aluminium en présence de ce composé pourrait conduire à la formation d'un complexe qui induirait un effet bathochrome et donc un déplacement de l'absorbance de l'UV vers le visible. Ceci s'explique essentiellement par la coloration du produit formé.

Influence du pH de coagulation-floculation

La coagulation du phénol et du catéchol (20 mg/l) en eau distillée par les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondant à l'optimum de leur élimination a été réalisée pour une gamme de pH entre de 2 et 11. L'ajustement du pH a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les figures 2 (a et b) récapitulent les résultats obtenus et présentent l'évolution des rendements d'élimination de chacun des composés organiques testés en fonction du pH initial des solutions. Nous pouvons observer que l'optimum de l'élimination du phénol correspond à des pH acides entre 5 et 7, et pour le catéchol, nous observons une gamme plus large, pH = 5 à 10. Une coloration a été observée pour le catéchol à partir de pH = 9. Il faut remarquer qu'à pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, surtout pour le catéchol. Ainsi, les valeurs des rendements optima passent de 13,54 % et 26,70 % à pH non ajusté à 14,35 % et 39,56 % à pH = 7 et 9 respectivement pour le phénol et le catéchol.

L'étude du paramètre pH s'avère importante du fait qu'il conditionne d'une part la dissociation des groupements fonctionnels existant dans la structure des composés organiques en fonction de leur pKa et d'autre part la spéciation du coagulant (forme solubles ou insolubles, chargées ou neutres). Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (Jekel, 1986; Rahni, 1994; Achour, 2001; Rezeg 2004) 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. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation du phénol. Une complexation de ce composé à l'aluminium est donc peu probable et certains auteurs (Jekel, 1986; Semmens et Ayers, 1985; Achour et Guesbaya, 2005) suggèrent qu'ils pourraient être essentiellement éliminés par un phénomène d'adsorption physique. Ceci peut être argumenté par ailleurs par la forme neutre

non dissociée du phénol ($pK_a = 9,89$) lorsque l'élimination est optimale. De même, nous avons pu observer qu le pH optimal est inférieur aux pK_a des composés testés. Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques supérieurs à 7, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour le phénol. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium. Par ailleurs, le catéchol a un rendement d'élimination plus élevé à pH 9. A pH basique, il est possible que ce composé se transforme en composé quinonique coloré qui peut ensuite se complexer avec les espèces anioniques de l'aluminium. 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 floccs d'hydroxyde d'aluminium (Julien et al., 1994). Nous pouvons donc envisager pour ces deux composés une adsorption physique sur les floccs d'hydroxyde d'aluminium mettant en jeu des forces de Van Der Waals ou des liaisons hydrogène, et une adsorption spécifique. La possibilité d'échange de ligand à la surface de $Al(OH)_3$ est donc probable mais minimale à la seule condition qu'il y'ait la présence de deux groupements hydroxyles en position ortho dans le cas des composés aromatiques. Cette hypothèse est formulée par (Lefebvre, 1990) au cours de ses essais de coagulation par le fer.

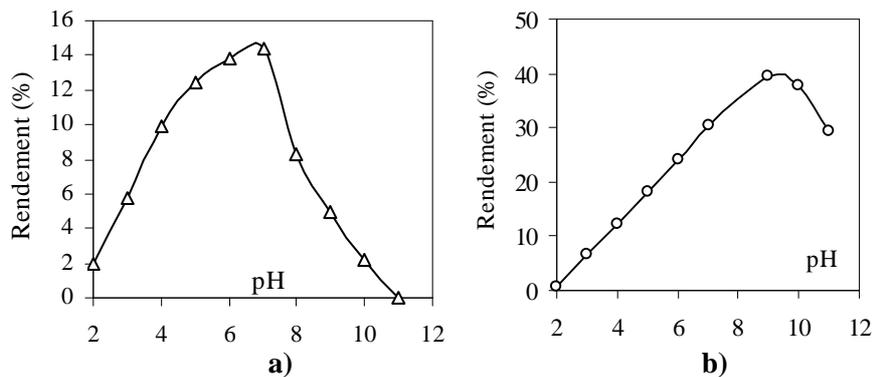


Figure 2: Effet du pH sur la coagulation, **a)** : Phénol (20 mg/l), Dose de coagulant = 40 mg/l ; **b)** : Catéchol (20 mg :l), Dose de coagulant = 150 mg/l

Influence de la concentration initiale

Pour apprécier l'effet d'une variation de la concentration initiale des composés organiques simples, nous avons enrichi l'eau distillée (pH non ajusté) par des doses croissantes de phénol ou de catéchol. Différents seuils de pollutions ont été étudiés de 1 à 30 mg/l. La coagulation de ces solutions par une dose de 40 mg/l pour le phénol et une dose de 150 mg/l de sulfate d'aluminium, nous a permis d'obtenir les résultats présentés sur la figure 3. Nous pouvons constater

que, quelle que soit la concentration testée dans la gamme étudiée (1 à 30 mg/l), les faibles concentrations sont mieux éliminées que les concentrations élevées. Le catéchol semble être mieux éliminé que le phénol pour toutes les concentrations testées. Ce résultat suggère la possible intervention d'un processus d'adsorption.

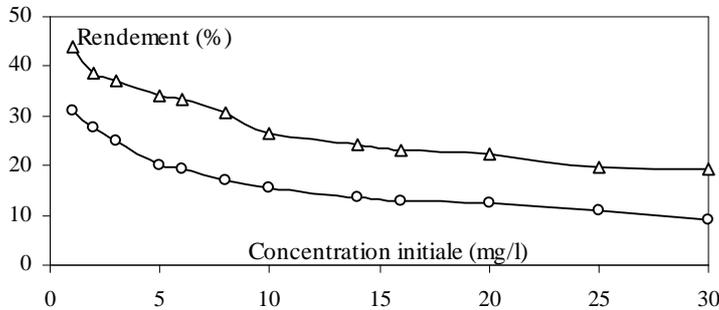


Figure 3: Influence de la concentration initiale du phénol et du catéchol sur les rendements d'élimination.

Pour préciser la participation des réactions d'adsorption dans les mécanismes d'élimination des composés phénoliques, nous avons exploité nos résultats expérimentaux selon les lois d'adsorption de Freundlich et de Langmuir. Les isothermes obtenues expriment la quantité de composé organique adsorbé par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle du composé organique à l'état d'équilibre (C_e). Rappelons que la loi de Freundlich et Langmuir s'expriment respectivement par :

$$\frac{x}{m} = k C_e^{1/n} \quad (1)$$

$$q = \frac{x}{m} = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

où :

- q est la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant,
- q_m est la capacité maximale d'adsorption,
- C_e est la concentration du soluté dans la solution après l'équilibre de l'adsorption,
- k , n et b sont des constantes relatives à l'équilibre de l'adsorption.

Nous présentons dans le tableau 2 les valeurs des constantes ainsi que les coefficients de corrélation correspondant aux isothermes de Freundlich et de Langmuir, déterminés pour des concentrations initiales des composés organiques variables et des doses de coagulant constantes.

Tableau 2 : Paramètres de *Freundlich* et *Langmuir* pour les isothermes du phénol et du catéchol.

Composés organiques		Phénol	Catéchol
<i>Freundlich</i>	k	0,139	0,06
	n	1,708	1,55
	Coefficient de corrélation	0,9991	0,9960
<i>Langmuir</i>	q_m (mg / g)	0,79	0,44
	b (l / mg)	0,194	0,153
	Coefficient de corrélation	0,9960	0,9960

L'obtention de droites avec de très bons coefficients de corrélation, pour différentes concentrations de composés organiques, indiquent que les lois de Freundlich et de Langmuir sont bien suivies et que le mécanisme d'adsorption est prédominant pour nos conditions expérimentales. Dans le cadre de notre étude, la coagulation-floculation du phénol et du catéchol n'est pas une réaction stœchiométrique, nous pouvons dire que l'adsorption pourrait être purement physique pour le phénol mais pas pour le catéchol, ce serait alors une adsorption spécifique. Le catéchol réagirait mieux également avec les espèces hydrolysées solubles de l'aluminium, notamment les complexes anioniques.

CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, du phénol et du catéchol en eau distillée. 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 phénol a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant. Par contre, le catéchol est partiellement éliminé. Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale est apparue à un pH = 7 pour le phénol et pour le catéchol, la gamme est plus large, pH = 5 à 10. Un complexe pourrait se former après l'introduction du sulfate d'aluminium dans les situations de catéchol à pH basique. 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 (cas du catéchol), voire même une adsorption purement physique comme dans le cas du phénol.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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'Etat, Université de Tizi-ouzou, Algérie.
- 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.
- BUFFLE J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems, *Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 692p.
- FIESSINGER F. (1980). Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux, Journées Information Eaux, Poitiers, France.
- GIABBAI M.F., CROSS W.H., CHAIN E.S.K., DEWALLE E.B. (1985). Characterization of major and minor organic pollutants in wastewater from coal gasification process. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 20, 11-129.
- GUESBAYA N. (1998). Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- JULIEN F., GUEROUX B., MAZET M. (1994). Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.* 28(12), 2567-2574.
- 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.
- LEFEBVRE E., CROUE J.P. (1995). Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, *Rev. Sci. Eau*, 8, 463-479.
- 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.
- MOUCHET P. (1991). Les modalités de traitement des eaux brutes. *STP. Pharma-pratiques*, 2, 136-148.
- 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.
- 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.
- RAJKUMAR D., PALANIVELU K., BALASUBRAMANIAN N. (2005). Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds, *J. Environ. Eng. Sci.*, 4, 1-9.

- RAKOTONAVIRO E., TONDRE C., BOTTERO J.Y., MALLEVIALLE J. (1989). Complexation de l'aluminium (III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, *Wat. Res.*, 23, 9, 1137-1145.
- REZEG A. (2004). Elimination d'acide organique hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- SEMMENS M.J., AYERS K. (1985). Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, *Journal AWWA*, 77, 5, 79-84.