



ESSAIS ET MECANISMES DE FLOCCULATION DE LA PHENYLALANINE ET DU CATECHOL EN PRESENCE DU SULFATE D'ALUMINIUM

PHENYLALANINE AND CATECHOL FLOCCULATION TESTS AND MECHANISMS IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM SULPHATE

HECINI L.¹, ACHOUR S.²

¹ Maitre de recherche au CRSTRA, B.P. 1682 Biskra 07000, Algérie.

² Professeur, 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

linda.hecini@crstra.dz

RESUME

Le présent travail a pour but d'observer et d'interpréter les types d'interactions entre le sulfate d'aluminium et les composés organiques aromatiques, le catéchol (fonction hydroxyle) et la phénylalanine (acide aminé). A partir des essais de Jar-test, l'influence de différents paramètres réactionnels tels que la dose de coagulant, l'effet du pH, la concentration initiale du composé organique, est testée. Tout ceci est réalisé en eau distillée. Les résultats obtenus peuvent suggérer que la structure chimique du composé et la nature des groupements fonctionnels (hydroxyle ou amine) sur les molécules pourraient conditionner l'efficacité du procédé de floculation de ces substances. 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 : Phénylalanine, catéchol, floculation, sulfate d'aluminium, mécanismes, adsorption.

ABSTRACT

The purpose of this work is to observe and to interpret the types of interactions between aluminium sulphate and aromatic organic compounds such as catechol (hydroxyl function) and phenylalanine (amino-acid). The influence of different reaction parameters such as the coagulant dose, the pH effect and the initial concentration of the organic compound are tested by means of Jar test trials. All this is done in distilled water. The results obtained can suggest that the chemical structure of the compound and the nature of the functional groups (hydroxyl or amine) could condition the effectiveness of the flocculation of these substances. The main mechanisms would be either a physical adsorption, a ligand exchange or a complexation on the surface of the aluminum hydroxide flocs.

Keywords: Phenylalanine, catechol, coagulation-flocculation, aluminum sulphate, mechanisms, adsorption.

INTRODUCTION

A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avaient pas accès à l'eau potable était estimé à 1,1 milliards soit 1/6 de la population mondiale (Holt et al. 2005). Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains (Khemis et al, 2005). Les eaux à visée de potabilisation pour la consommation humaine sont de différentes natures. Elles peuvent être souterraines ou superficielles.

Ces eaux superficielles contiennent des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles. Il constitue généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux avec des concentrations supérieures à 1 mg/l et une proportion de l'ordre de 40 à 90% de COT (carbone organique total) (Achour et al, 2009). De nombreux procédés de traitement peuvent être utilisés pour l'élimination de la matière organique tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur sable, l'échange d'ions et la filtration sur membrane (Croué et al, 1999 ; Domany et al, 2002 ; Humbert et al, 2008). Cependant, les limites imposées par ces procédés en termes de taille des molécules organiques et par conséquent de colmatage imposent le couplage de plusieurs traitements ou l'utilisation d'autres procédés. Actuellement, dans les stations de traitement conventionnelles, le procédé de coagulation flocculation

est majoritairement utilisé pour l'élimination de la matière organique (Wang et al, 2002). Dans le présent travail, nous présentons les résultats des essais de floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques aromatiques dissous en eau distillée, le catéchol (fonction hydroxyle) et la phénylalanine (acide aminé). Des essais de Jar-test ont été réalisés sur ces composés, dans le but de montrer le rôle des fonctions hydroxyles, carboxyle et aminées sur les mécanismes d'interaction entre le composé et le coagulant utilisé d'une part, et d'autre part afin d'observer l'influence de divers paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination de ces composés organiques.

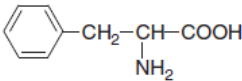
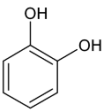
MATERIEL ET METHODES

Tous les essais expérimentaux ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

Préparation des solutions de composés organiques aromatiques

Les composés organiques que nous avons utilisés pour les besoins de notre étude sont des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 1 précise les caractéristiques de ces composés aromatiques (Catéchol et phénylalanine). Les solutions synthétiques de composés organiques sont préparées par dissolution dans de l'eau distillée qui possède une conductivité variante entre 5 et 8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 5,57 et 6,78.

Tableau 1 : Caractéristiques des composés aromatiques étudiés

Nom courant	Phénylalanine	Catéchol
Nom chimique	acide 2-amino-3-phénylpropanoïque	1,2-Dihydroxybenzene
Structure chimique		
Formule moléculaire	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
Masse molaire (g/mole)	165,19	110,11
pK -COOH	1,83	-
pK - NH_3^+	9,13	-

pK-OH	-	pK ₁ = 9,25	pK ₂ = 13
Point isoélectrique (PI)	5,48	-	-
Pureté %	99	99	99
Référence	Seve, 2011	Suresh et al, 2012	

Préparation du coagulant

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$), de masse molaire égale à 666,6 g/mole. Pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement dans de l'eau distillée.

Méthode de dosage

Le pourcentage d'abattement des composés organiques testées est évalué par la mesure de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre de type «Spectrophotometer Jenway 6405 UV/VIS», à la longueur d'onde $\lambda = 270$ nm pour le catéchol et $\lambda = 257$ nm pour la phénylalanine. 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). 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 (Achour et Guesbaya, 2005). 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.

RESULTATS ET DISCUSSION

Influence de la dose de coagulant

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés aromatiques simples, «catéchol et phénylalanine» dissous à raison de 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 obtenus. Les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés.

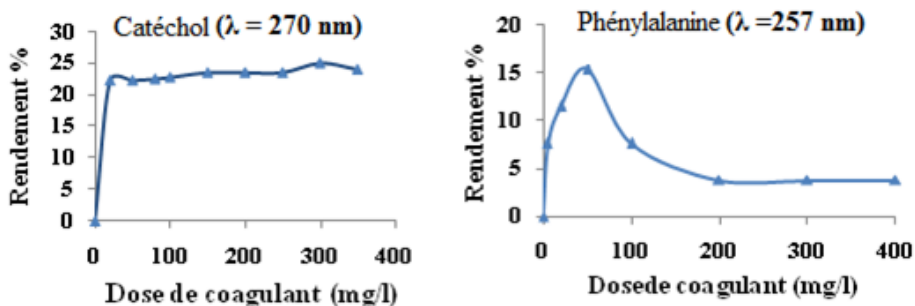


Figure 1 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du catéchol et de la phénylalanine à pH non ajusté ($C_0 = 20\text{mg/l}$)

L'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre. A l'optimum, l'élimination du catéchol atteint 25 % alors que celle de la phénylalanine atteint 15.38 % pour une dose de sulfate d'aluminium respectivement de 300 mg/l et de 50mg/l.

L'observation montre que les composés aromatiques simples précités sont moins éliminés par coagulation-floculation que d'autres structures aromatiques tels que l'acide pyromellitique ou les substances humiques (Bacha et Achour, 2013 ; Achour et Guesbaya, 2006). L'évolution des rendements d'élimination sont plus au moins affectés par le dosage du coagulant. Par ailleurs, le catéchol semble peu sensible à la variation et à l'augmentation du dosage en sulfate d'aluminium (Hecini et Achour, 2008).

Les résultats se rapportant à la floculation de la phénylalanine confirment les données bibliographiques (Ounoki, 2012) et s'expliquent probablement par la nature du composé étudié, à savoir leur état dissous ainsi que leurs faibles masses moléculaires et dimensions. Dans notre cas, la présence de la fonction amine et les faibles taux d'élimination de ce composés peuvent nous inciter à penser que les structures $-NH_2$ sont peu affectés par la coagulation-floculation, tout au moins dans nos conditions expérimentales. En effet, rappelons que les études concernant certains composés aromatiques ont mis en évidence que les structures ayant deux fonctions acides (COOH et OH) en position ortho étaient un peu mieux éliminées. Ce serait le cas du catéchol, de l'acide salicylique ou de l'acide phtalique (Lefebvre et Legube, 1993; Rahni, 1994 ; Hecini, 2008).

Cependant, peu de travaux de recherche ont été consacrés à l'abattement des acides aminés sous l'action de la coagulation floculation. Selon Snoeyink et Chen, (1985), la coagulation par le chlorure ferrique a conduit à l'élimination de 53% de la phénylalanine. Contrairement, pour nos conditions expérimentales, ce composé a un rendement d'élimination moins de 20 % par le sulfate d'aluminium à pH non ajusté.

Dossier Berne et al (1994) ont aussi confirmé que la coagulation floculation peut contribuer dans l'abaissement des acides aminés de l'ordre de 60% le long d'une chaîne de potabilisation. Les auteurs ont attribué l'élimination observée après la phase de clarification à l'augmentation de la charge ionique et l'abaissement du pH à 6,5 suite à l'ajout de l' $Al_2(SO_4)_3$ qui favoriserait la neutralisation des acides aminés inclus dans les protéines et leur précipitation ou leur adsorption dans les floes.

Effet du pH

Chacun des composés précédemment testés a été dissous à la même concentration, soit 20 mg/l en eau distillée. L'ajustement du pH (globalement de 2 à 11) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Nous représentons sur la figure 2, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé

organique en fonction du pH initial des solutions. Signalons que les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondent à l'optimum de leur élimination.

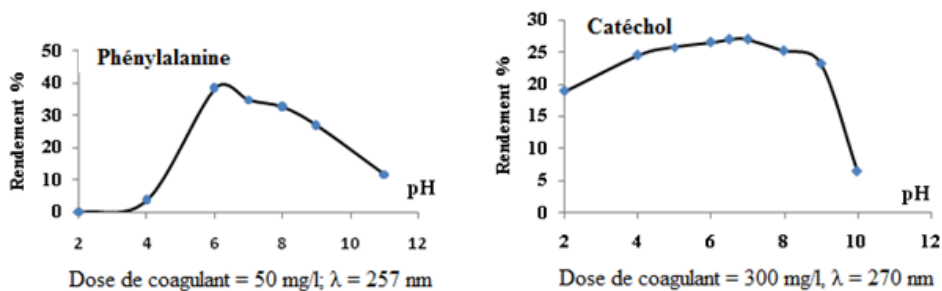


Figure 2 : Effet du pH sur la coagulation du catéchol et de la phénylalanine (20mg/l)

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés pour certains pH. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, les valeurs des rendements optima passent de 15.38 % et 25 % à pH non ajusté à 38.4 % et 27 % respectivement pour la phénylalanine et le catéchol.

Les résultats obtenus indiquent une amélioration concernant l'élimination du catéchol et plus particulièrement de la phénylalanine dans une gamme de pH comprise entre 5 et 7. Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour les deux composés étudiés. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH du milieu avec l'aluminium.

Selon Rahni, (1994), la coagulation-floculation du catéchol par le fer ferrique montre que la meilleure élimination se situe dans la gamme de pH compris entre 6.5 et 8.5. Cela est confirmé par nos résultats expérimentaux.

Rappelons 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 présents. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation de la phénylalanine. Par ailleurs, nous avons pu observer que le pH optimal est généralement supérieur au pKa de ce composé testé (pKa = 1.83). De même que le point isoélectrique de la phénylalanine est inférieur à pH=6 (pHi = 5.48). Donc les deux groupements seront dissociés.

Compte tenu des pH acides des essais, la fixation des molécules organiques partiellement chargées négativement pourrait se faire sur les floccs d'aluminium comportant une charge de surface positive.

Influence de la concentration initiale

Au cours de cette étape, nous avons tenté d'examiner la coagulation des concentrations croissantes de phénylalanine ou du catéchol. Les concentrations initiales choisies sont de 2 à 30 mg/l. Le pH ajusté du milieu était de pH = 6 dans le cas des solutions de phénylalanine et de pH = 7 dans le cas des solutions de catéchol. La coagulation de ces solutions par une dose de sulfate d'aluminium de 300 mg/l pour le catéchol et une dose de 50 mg/l pour la phénylalanine nous a permis d'obtenir les résultats illustrés par la figure 3.

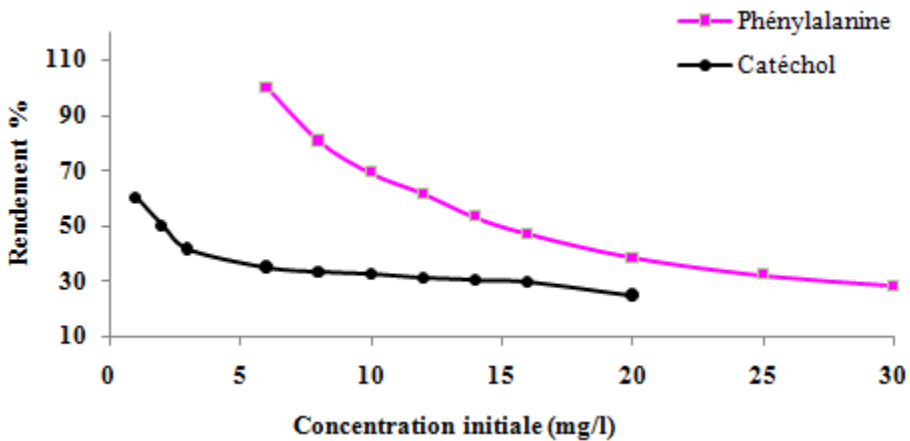


Figure 3 : Effet de la variation de la concentration initiale sur les rendements d'élimination du catéchol ajusté à pH =7 ; Dose de coagulant = 300 mg/l et de la phénylalanine ajustée à pH = 6 ; Dose de coagulant = 50 mg/l

Nous pouvons constater que, quelle que soit la concentration testée dans la gamme étudiée, les faibles concentrations sont mieux éliminées que les concentrations élevées. La phénylalanine semble être mieux éliminée que le catéchol. Ce résultat suggère la possible intervention d'un processus d'adsorption. De plus, aucune loi stœchiométrique n'a pu clairement être mise en évidence, contrairement à ce qui est habituellement observé pour des substances humiques.

Rezeg (2004), en travaillant sur des composés organiques simples, a pu mettre en évidence que l'acide gallique, dont la structure est caractérisée par une fonction acide (COOH) supplémentaire par rapport au pyrogallol, a présenté de meilleurs rendements d'élimination.

Hecini et Achour (2008), ont étudié l'effet de la variation de la concentration initiale des composés hydroxylés (phénol et catéchol) en eau distillée à pH non ajusté. 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. L'étude a montré que le catéchol semble être mieux éliminé que le phénol pour toutes les concentrations testées et aucune stœchiométrie n'a pu être mise en évidence. Le mécanisme possible serait un processus d'adsorption.

L'adsorption d'une molécule sur un hydroxyde peut être décrite en termes d'isothermes, qui montrent la relation entre l'activité (ou la concentration) du ligand (ou espèce adsorbée) en solution et la quantité de matière adsorbée sur le substrat qui reflètent la loi d'action de masse (Stumm et Morgan, 1996). Les isothermes de Langmuir et de Freundlich en sont deux exemples qui seront étudiés.

Afin de préciser la participation des réactions d'adsorption dans les mécanismes d'élimination des deux composés organiques aromatiques testés (phénylalanine et catéchol), en nous basant sur les résultats de la figure précédente, nous avons pu tracer les isothermes relatives à ces lois et exprimant graphiquement la relation entre d'une part la quantité de composé organique adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg de composé organique par gramme d'Al³⁺) et d'autre part la concentration à l'équilibre C_e (concentration finale). Les figures 4 et 5 présentent les isothermes de Freundlich et de Langmuir pour chacun des deux composés organiques. Elles montrent que ces isothermes sont linéaires.

Rappelons que :

La loi de Freundlich s'exprime par :

$$\frac{X}{m} = kC_e^{\frac{1}{n}}$$

Exploitée sous la forme logarithmique :

$$\text{Log } \frac{X}{m} = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

La loi de *Langmuir* s'exprime par :

Exploitée sous la forme inverse linéarisée :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right)$$

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant

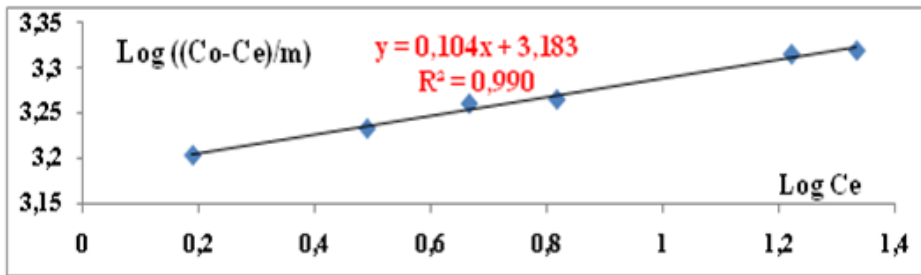
q_m : capacité maximale d'adsorption

C_e : concentration du soluté dans la solution après l'équilibre de l'adsorption

K, n, 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 différentes isothermes.

FREUNDLICH



LANGMUIR

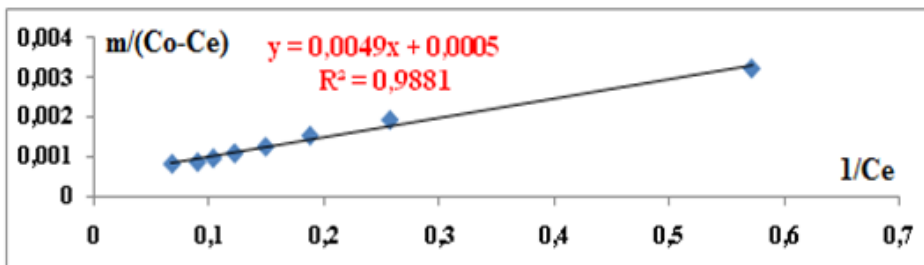


Figure 4 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas la phénylalanine selon les isothermes de Freundlich et Langmuir (C_0 variable)

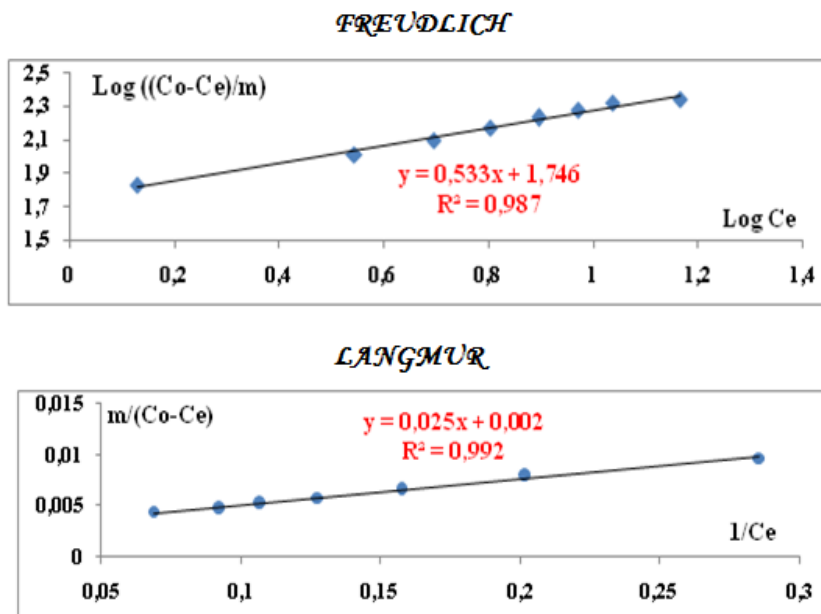


Figure 5 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas du catéchol selon les isothermes de Freundlich et Langmuir (Co variable).

Tableau 2 : Paramètres de Freundlich et Langmuir pour les isothermes de composés aromatiques (Concentration initiale variable)

Isothermes	Composés aromatiques		
	Phénylalanine	Catéchol	
<i>Freundlich</i>	k	1524.053	55.718
	n	9.615	1.876
	R ² (corrélation)	0.990	0.987
<i>Langmuir</i>	q _m (m g/g)	2000	500
	b (l/mg)	0.102	0.08
	R ² (corrélation)	0.988	0.992

L'exploitation de ces lois apparaît à travers les résultats du tableau 2 et montre de très bons coefficients de corrélation (R^2) pour différentes concentrations de composés organiques aromatiques testés et une dose constante de coagulant. Ils indiquent que les lois de Freundlich et de Langmuir sont bien suivies et que pour nos conditions expérimentales l'élimination des composés organiques à fonctions aromatique tels que la phénylalanine et le catéchol serait le résultat de la prédominance d'un mécanisme d'adsorption.

D'autre part, du fait que nous avons constaté, dans le cas de notre étude que la coagulation-floculation de la phénylalanine et du catéchol n'est pas une réaction stœchiométrique, nous pouvons dire que l'adsorption pourrait être purement physique pour la phénylalanine mais pas pour le catéchol, ce serait alors une adsorption spécifique.

CONCLUSION

Cette étude a permis de suivre l'évolution de deux composés aromatiques tels que la phénylalanine et le catéchol au cours des essais de floculation par le sulfate d'aluminium en eau distillée. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la structure chimique et notamment le nombre et la position de fonctions phénoliques ainsi qu'une fonction amine. Ces composés aromatiques simples sont moins éliminés par coagulation-floculation. Dans nos conditions expérimentales le catéchol semble peu sensible à la variation et à l'augmentation du dosage en sulfate d'aluminium.

De même, la présence de la fonction amine et les faibles taux d'élimination de la phénylalanine peuvent nous inciter à penser que les structures $-NH_2$ sont peu affectées par la coagulation-floculation. Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale est apparue à un pH entre 5 et 7. 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 de la phénylalanine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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.
- ACHOUR S., GUERGAZI S., HARRAT N. (2009). L'état des ressources en eau au Maghreb (Chapitre 14 : Pollution organique des eaux de barrage de l'est algérien et effet de la chloration), 241-256, Ed. GEB-Environnement- UNESCO, Maroc.
- BACHA N., ACHOUR S. (2013). Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/ acide pyromellitique en eau distillée, Larhyss Journal ,13, 109-123
- CROUE J.P., VIOLLEAU D., BODAIRE C., LEGUBE B. (1999). Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. Water Science and Technology, 40, 207-214.
- DOMANY Z., GALAMBOS I., VATAI G. & MOLNAR E. (2002). Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. Desalination, 145, 333-337.
- DOSSIER-BERNE, F., PANAIS, B., MERLET, N., CAUCHI, B., LEGUBE, B. (1994). Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. Environ. Technol. 15, 901-916.
- HECINI L. (2008). Effet de la dureté des eaux sur la coagulation-floculation de composés organiques phénoliques, Mémoire de Magister, Université de Biskra.
- HECINI L., ACHOUR S. (2008). Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, 07, 47-57. Biskra, Algérie.
- HOLT P.K., BARTON G.W, MITCHELL C.A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, Chemosphere 59 355-367.
- HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H. & CROUE J.P. (2008). Natural Organic Matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). Water Research, 42, 1635-1643.
- KHEMIS M., TANGUY G., LECLERC J.P., VALENTIN G., LAPICQUE F. (2005). Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: Relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal, process safety and environmental protection 83. 50-57.
- KUMMERT R., STUMM W. (1980). The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃. Journal of Colloid and Interface Science 75, 373-385.
- 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.

- OUNOKI S. (2012), Evolution d'acides aminés au cours de procédés physico-chimiques de traitement. Thèse de Doctorat en sciences hydrauliques .Université de Biskra.
- 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. Mémoire de Magister en sciences hydrauliques. Université de Biskra.
- SEVE M (2011). Les acides aminés : Propriétés Physico-chimiques. Chapitre 2 ; Power point, Université Joseph Fourier de Grenoble. France. 29p.
- SNOEYINC V.L., CHEN A.S.C (1985). Removal of organic micropolluants by coagulation and adsorption . *Sci, Total Env*; 47; 155-167.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*.
- SURESH S., SRIVASTAVA V.C., MISHRA I.M. (2012). Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. Springer 3:32. 19 p.
- WANG G.S., KANG S.F., YANG H.J., PAI S.Y., CHEN H.W. (2002). Removal of dissolved natural organic matter from source water with alum coagulation. *Environmental Technology*, 23, 1415-1423.