



ELIMINATION D'ACIDES ORGANIQUES AROMATIQUES PAR COAGULATION-FLOCCULATION AU SULFATE D'ALUMINIUM

A. REZEG¹, S. ACHOUR²

¹ Centre de recherche scientifique et technique sur les régions arides
CRSTRA, B.P. 1682, R.P., 07000, Biskra, Algérie

² Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
LARHYSS, Université de Biskra, B.P. 145, R.P., 07000, Biskra, Algérie

INTRODUCTION

La coloration intense et la formation de composés organohalogénés (potentiellement toxiques) sont des problèmes qui dégradent la qualité des eaux potables. L'origine de ces problèmes est essentiellement liée à la présence de la matière organique laquelle découle d'origine diverses dans les eaux de surface pour y constituer un milieu très hétérogène (Le Curieux et al., 1996 ; Achour et Moussaoui, 1993). Dans les filières classiques de traitement d'eaux potables, l'optimisation de la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques (Christian et al., 2000). L'efficacité de ce procédé dépend de la composition du milieu aqueux, de la nature du coagulant introduit ainsi qu'à la structure des composés organiques à éliminer notamment les groupements fonctionnels, dont ils sont porteurs.

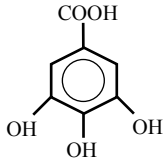
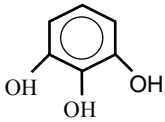
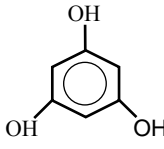
Nous avons entrepris d'évaluer au cours de cette étude l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur des molécules organiques simples de type acide aromatiques hydroxylés et carboxylés. En pratique, la présence de ces molécules peut se traduire sous forme de monomères imbriqués dans la structure des substances humiques lesquelles occupent la majeure partie de la charge organique globale des eaux de surface (Thurman et Malcom, 1983). Ces molécules peuvent également se présenter sous forme de structures libres dérivant de l'oxydation des substances humiques. Ces dernières, définies en tant qu'acides polyhydroxylés et polycarboxylés sont susceptibles de se trouver, après préchloration, sous formes de différentes molécules dont la plupart auront des fonctions COOH et OH. Ainsi, l'utilisation de ces molécules organiques simples présente l'avantage de mieux souligner le rôle des groupements fonctionnels acides dans les mécanismes d'élimination de la matière organique par coagulation floculation au sulfate d'aluminium.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Préparation des solutions de composés organiques

Les composés organiques que nous avons utilisés pour les besoins de notre étude sont des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 1 précise la structure chimique et les masses molaires de ces composés.

Tableau 1 : Structures des composés organiques étudiés

Acide gallique	Pyrogallol	Phloroglucinol
 Masse molaire = 172,12g	 Masse molaire = 126,11g	 Masse molaire= 162,14g

Pour chaque composé organique, une solution mère de 100 mg par litre d'eau distillée a été préparée. Cette solution a servi d'une part dans la préparation des solutions étalons et également dans la réalisation des essais en solutions synthétiques. L'eau distillée que nous avons utilisé, durant la période de nos essais, possède une conductivité voisine de 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH variant entre 6,12 et 6,7.

Préparation du coagulant

Une solution mère de 10g/l est préparée périodiquement par dissolution du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant

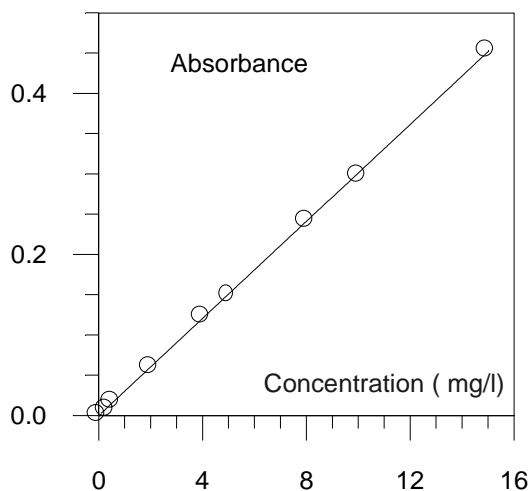
Méthodes de dosage

Spectrophotométrie

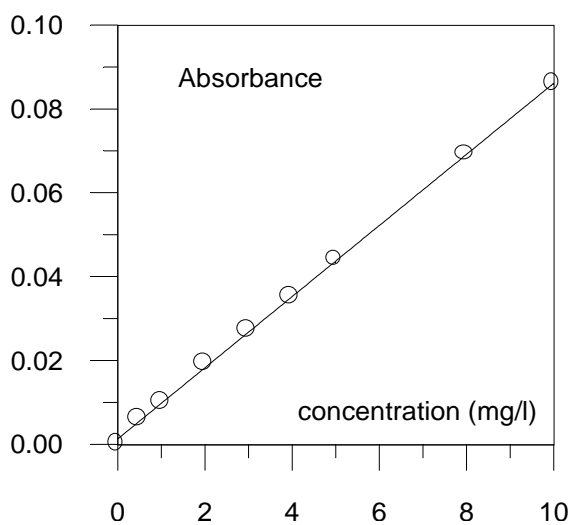
Le pourcentage d'abattement des composés organiques est évalué par mesure de l'absorbance (A). Ces mesures sont réalisées sur un appareil UV visible WPA LIGHT WAVE, le trajet optique étant 1cm avec des cuves en quartz. La longueur d'onde utilisée est équivalente à 270nm pour le pyrogallol et le phloroglucinol et elle est de 254nm dans le cas de l'acide gallique. Ces valeurs représentent le maximum d'absorbance pour chaque molécule.

Etalonnage

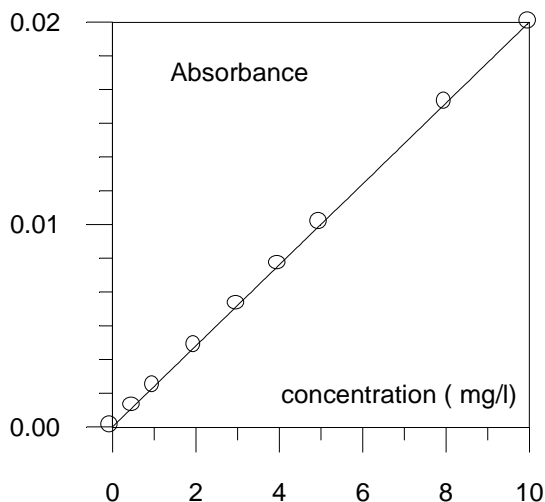
Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous déterminons les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons. La figure 1 présente les relations de corrélations entre les teneurs de chaque composé organique et l'absorbance.



a) **Acide gallique** : $Absorbance = 0,03 \times Concentration$; $R^2 = 0,9998$



b) **Pyrogallol** : $Absorbance = (0,0085 \times Concentration + 0,0013)$; $R^2 = 0,9996$



b) **Phloroglucinol** : $Absorbance = 0,002 \times Concentration$; $R^2 = 1$

Figure 1 : Etalonnage des acides organiques en eau distillée

Description des essais de floculation

Le matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) munis d'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.

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 30 minutes de décantation, 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 des composés organiques, lors des essais en solutions synthétiques, est évalué par le rendement :

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

C_o et C_f représentent respectivement les concentrations initiale et finale des composés organiques exprimées en mg/l.

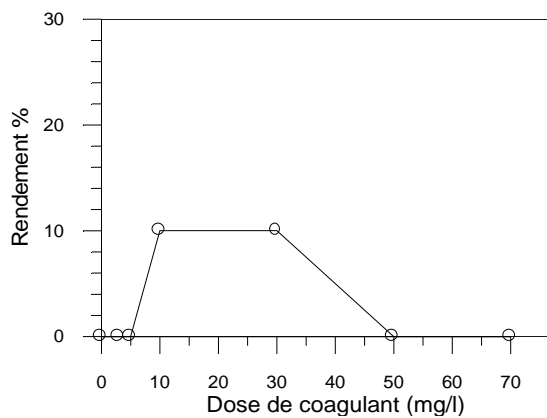
RESULTATS ET DISCUSSION

Influence de la dose de coagulant

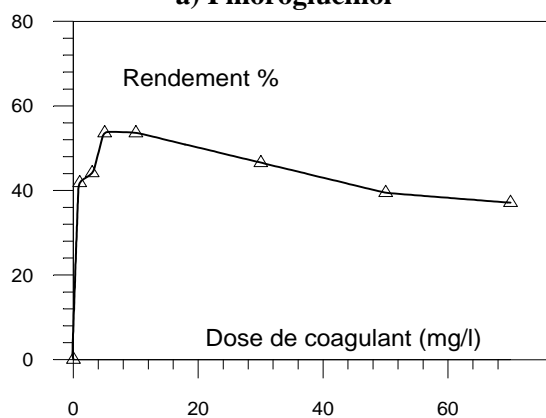
Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés organiques dissous à raison de 5 mg/l en eau distillée. Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions. Les résultats présentés sur la figure 2 montrent que les rendements d'élimination des molécules organiques évoluent différemment selon la structure chimique des composés. Nous pouvons ainsi distinguer que le pourcentage d'abattement du phloroglucinol est faible. Ce composé présente un léger optimum pour 10 et 30 mg/l en sulfate d'aluminium. Par ailleurs, la catégorie des composés de type acide gallique et pyrogallol sont bien éliminés. A l'optimum, l'élimination de l'acide gallique atteint 72,58 % alors que celle du pyrogallol atteint 53,58 %. Ces rendements sont observés respectivement pour une dose de 90 mg/l et 5 mg/l en sulfate d'aluminium. De plus, il faut remarquer que le pourcentage d'abattement de l'acide gallique se stabilise au delà de l'optimum.

En se référant aux données bibliographiques (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. C'est le cas du phloroglucinol dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, l'élimination importante obtenus dans le cas de l'acide gallique et du pyrogallol confirment que la présence de deux fois deux groupements acides en contiguës (COOH ou OH) facilite l'élimination des molécules organiques par coagulation-floculation.

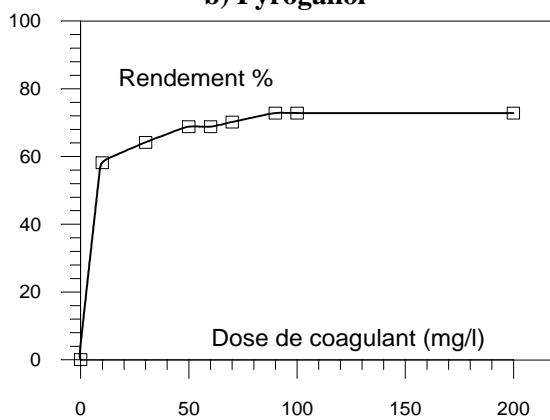
En se rapportant toujours à la bibliographie, deux grands types de mécanismes se distinguent (Lefebvre, 1990 ; Lefebvre et Legube, 1993) pour expliquer les interactions entre la matière organique et les oxo-hydroxydes de fer ferrique et d'aluminium. Le premier correspond aux réactions de la matière organique à la surface des oxo-hydroxy-métalliques solides. Il s'agit pour ce dernier mécanisme du phénomène d'adsorption qui pourra s'établir par différents types de réactions. Le second mécanisme envisage des réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques.



a) Phloroglucinol



b) Pyrogallol



c) Acide gallique

Figure 2 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination d'acides organiques (5mg/l)

Effet du pH de coagulation

Chacun des composés organiques précédemment testés a été dissous à la même concentration, soit 5 mg/l en eau distillée. L'ajustement du pH a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Nous représentons sur la figure 3, 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.

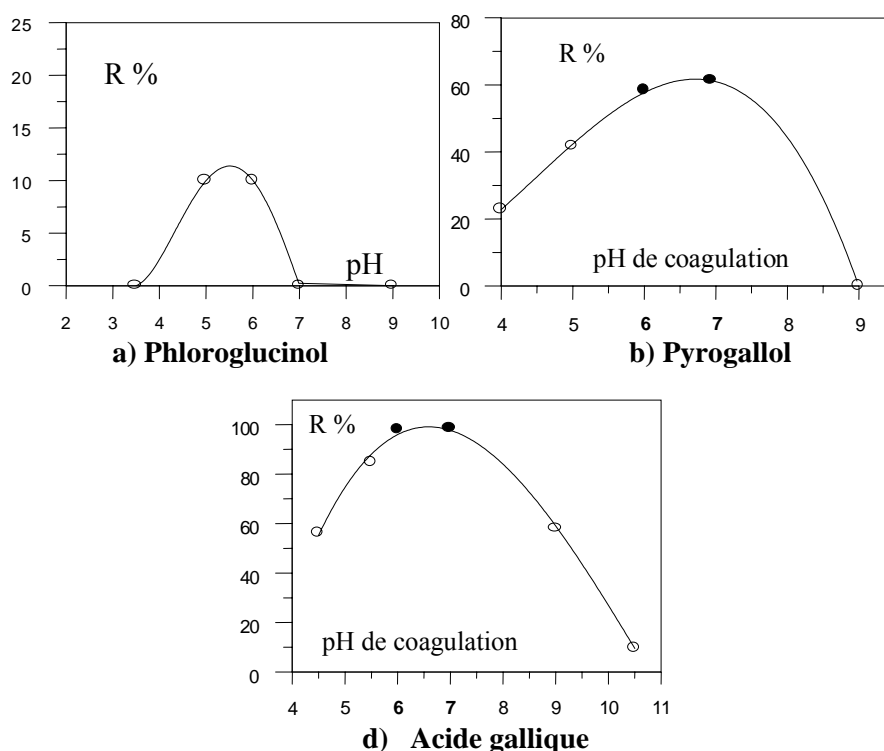


Figure 3 : Influence du pH de coagulation d'acides organiques (5mg/l)

Les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH entre 5 et 7. Compte tenu de la présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées de l'aluminium (solubles et insolubles) à ces pH, les réactions mises en jeu sont probablement nombreuses.

Le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du coagulant et la dissociation des groupements fonctionnels.

A pH acides (5 et 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 fonction acides présentes. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-floculation du phloroglucinol.

L'acide gallique présente des rendements d'élimination qui sont importants sur une gamme de pH à la fois acide et neutre. Cela peut inciter à penser que des mécanismes compétitifs peuvent se produire simultanément entre ce composé et l'aluminium. En particulier, l'optimum de l'élimination de l'acide gallique, de même que le pyrogallol (figure 3) se situe à un pH de 6 à 7. Les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de Al(OH)_3 amorphe et d'espèces chargées positivement tels que Al(OH)^{2+} et Al(OH)^+ . 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). A ce pH un second mécanisme déjà évoqué par Wais Mossa et Mazet (1990) ou Rahni (1994) correspondrait à une réaction d'échange d'ions hydroxydes sur les floccs (adsorption spécifique).

Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir simultanément pour les composés non ionisés à ces pH. Mais les données bibliographiques indiquent que ce mécanisme est loin d'être le mécanisme prépondérant au cours de la coagulation des acides organiques (Lefebvre et Legube, 1993 ; Julien et al, 1994).

Influence de la teneur initiale des acides organiques

Compte tenu de l'élimination importante observée pour le pyrogallol et l'acide gallique, nous avons voulu mieux comprendre les mécanismes de leur réaction avec le sulfate d'aluminium.

Différents essais ont donc été conduits sur des solutions synthétiques de ces acides organiques dissous à différentes concentrations en eau distillée et coagulées par des doses croissantes du sulfate d'aluminium.

• Pyrogallol

Quatre concentrations du pyrogallol ont été testées (0,5 ; 2 ; 5 ; 10) mg/l. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure 4.

Nous pouvons constater que pour une même dose de coagulant, le pourcentage d'abattement du pyrogallol s'améliore lorsque sa teneur diminue. D'autre part, les doses optimales de coagulant aboutissant aux meilleurs rendements sont très voisines pour les différentes concentrations initiales étudiées (3 à 5mg/l de coagulant).

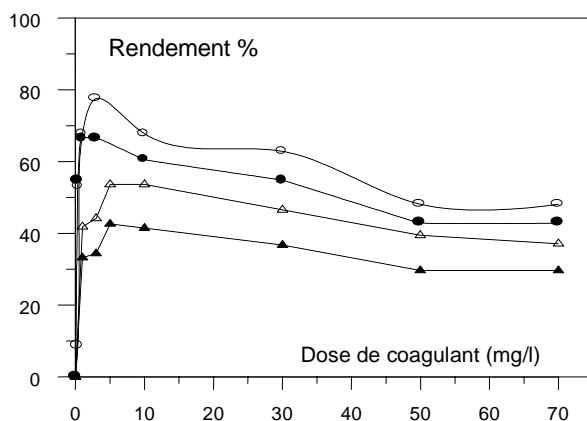


Figure 4 : Elimination du pyrogallol à diverses concentrations
(○) 0.5mg/l ; (●) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

Acide gallique

Les résultats des différentes teneurs testées en acide gallique apparaissent sur la figure 5.

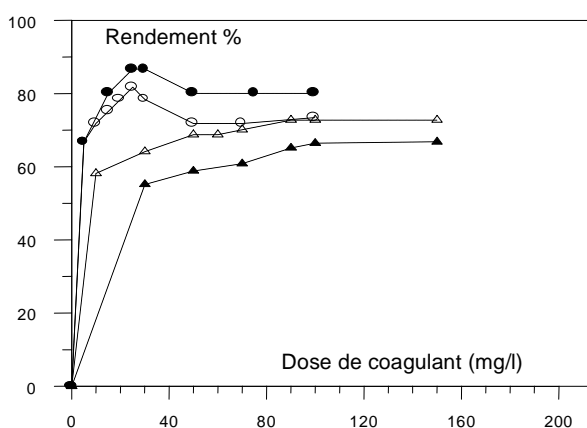


Figure 5 : Elimination de l'acide gallique à diverses concentrations
(●) 0.5mg/l ; (○) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

Comme dans le cas du pyrogallol, le pourcentage d'élimination de l'acide gallique diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Cependant, la demande en coagulant à l'optimum du rendement semble s'accroître avec la teneur de ce composé.

Quelle que soit la concentration initiale des acides organiques, l'acide gallique présente des rendements d'élimination supérieurs à ceux du pyrogallol, pour

une dose donnée de coagulant. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une fonction acide supplémentaire (COOH) sur le noyau aromatique de l'acide gallique, par rapport au pyrogallol. Il est possible, qu'aux pH des essais (de l'ordre de 5 à 6), l'élimination des composés organiques s'améliore avec un nombre de fonctions acides plus important. Leur degré d'ionisation peut également influencer sur les interactions aluminium/ composé organique.

Cette même hypothèse est formulée par Julien et al (1994) au cours de leurs essais de coagulation par le fer et l'aluminium de molécules organiques simples tels que le phénol, le naphthol, l'acide salicylique ou l'acide phtalique.

Concernant nos propres essais, le tableau 2 permet de récapituler les résultats optima de la coagulation-floculation de l'acide gallique et du pyrogallol.

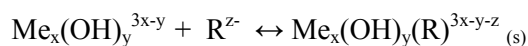
Tableau 2 : Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium pour les différentes concentrations d'acides organiques

Composé organique	Pyrogallol		Acide gallique	
	Dose optimale (mg/l)	Rendement (%)	Dose optimale (mg/l)	Rendement (%)
0,5	3	77,54	25	86,69
2	3	66,46	25	81,74
5	5	53,82	90	72,78
10	5	42,61	100	66,48

Nous pouvons ainsi observer que les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles dans le cas du pyrogallol et ne dépassent pas 5mg/l, aux concentrations initiales testées (0,5 à 10mg/l en pyrogallol). Aucune stœchiométrie n'apparaît entre la concentration initiale du composé organique et la dose optimale de coagulant. Dans le cas de l'acide gallique un semblant de stœchiométrie semble apparaître entre la concentration initiale du composé et la dose optimale de coagulant. Mais dans nos conditions expérimentales, aucune relation stœchiométrique n'a pu clairement être mise en évidence.

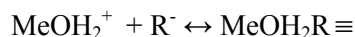
L'élimination de l'acide gallique est importante dans une gamme de pH relativement étendue par rapport aux autres composés organiques testés (cf. figure 3). De ce fait, les différents composés hydroxy-aluminiques formés après hydrolyse du coagulant peuvent être de plusieurs natures. Compte tenu de cet aspect, les mécanismes de coagulation de ce composé peuvent comprendre à la fois des réactions avec les composés métalliques solubles et des réactions avec les complexes solides de l'aluminium. La pseudo stœchiométrie observée indiquerait que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisé par la

présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

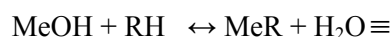


R^{z-} : matière organique, Me : Al ou Fe.

Cependant, le mécanisme le plus vraisemblable et qui serait prédominant serait une réaction de l'acide gallique mais aussi du pyrogallol à la surface des oxyhydroxydes métalliques solides. Compte tenu des pH suffisamment acides des essais, la fixation des molécules organiques partiellement chargées négativement pourrait se faire sur les floes d'aluminium comportant une charge de surface positive.



R^- : matière organique, Me : Al ou Fe. L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements fonctionnels acides ne sont pas dissociés (cas des OH du pyrogallol). Un autre mécanisme de surface consisterait en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floe (adsorption spécifique)



RH : matière organique acide, Me : Al ou Fe.

CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques en eau distillée. Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre ainsi que de la position des groupements acides l'un par rapport à l'autre. Conformément à la bibliographie le phloroglucinol a été très peu éliminé quelque soit la variation des paramètres réactionnels (dose de coagulant, pH). Par contre, le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale.

Les mécanismes mis en jeu doivent être principalement de deux types. Le premier est soit une adsorption physique soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des floes d'hydroxydes d'aluminium. Il concernerait le pyrogallol et l'acide gallique pour lesquels aucune relation stœchiométrique n'est apparue de façon nette. La pseudo-stœchiométrie observée dans le cas de l'acide gallique indiquerait l'intervention du second mécanisme qui correspond aux interactions entre les composés organiques et les espèces solubles cationiques de l'aluminium

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR, S., MOUSSAOUI, K. (1993). Effet de la chloration sur quelques types d'eaux en Algérie, *Tribune de l'Eau*, 564, 31-34.
- CHRISTIAN, V., KIMBERLY, B., EVA, I., DEBBIS, V. (2000). Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water, *Wat. Res.* 34, 12, 3247-3257.
- JULIEN, F., GUEROUX B., MAZET M. (1994). Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floes d'hydroxyde métallique préformés, *Water. Res.* 28, 12, 2567-2574.
- LE CURIEUX F., MARZIN D., BRICE A., ERB F. (1996). Utilisation de trois tests de génotoxicité pour l'étude de l'activité génotoxique de composés organohalogénés, d'acides fulviques chlorés et d'échantillons d'eaux en cours de traitement de potabilisation, *Rv. Sci. Eau*, 9, 1, 75-95.
- 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., 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 mécanisme et comparaison avec l'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- 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., MALCOLM, R.L. (1983). Structural study of humic substances: New approaches and methods, In "Aquatic and terrestrial humic materials"- Ed. by CHRISTMAN R.F. and GJESSING E.T. *Ann Arbor Science Publishers*, chap. 1, 1-23
- WAIS MOSSA M.T., MAZET M. (1990). Adsorption d'acides humiques sur floes d'hydroxydes d'aluminium : Influence de la taille des floes et du sel d'aluminium, *Envir. Technology*, 12, 51-58.