



ELIMINATION DU PYROGALLOL ET DU PHLOROGLUCINOL PAR LE SULFATE D'ALUMINIUM ET EFFET DE LA MINERALISATION

HECINI L., ACHOUR S.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS –
Faculté des Sciences et de Technologie-Université de Biskra- Algérie

RESUME

L'objectif de cette étude est d'observer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés organiques trihydroxylés. Les essais de Jar-test ont été réalisés sur le phloroglucinol et le pyrogallol dissous dans l'eau distillée. Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité du procédé dépend de la structure du composé organique ainsi que des paramètres réactionnels (Dose de coagulant, pH, minéralisation du milieu de dilution). 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 : Sulfate d'aluminium, floculation, pyrogallol, phloroglucinol, minéralisation.

ABSTRACT

The objective of this study is to observe the effectiveness of the coagulation-flocculation with aluminum sulphate on the removal of trihydroxylic organic compounds. Testing Jar-test were performed on phenolic compounds (phloroglucinol and pyrogallol) dissolved in distilled water. The results indicate that the efficiency of the process depends on the chemical structure of organics and the reaction parameters (coagulant dosage, pH, mineralization of aqueous medium). The main mechanisms would be either physical adsorption or ligand exchange or complexing with the surface of aluminium hydroxide floes.

Keywords: Aluminium sulphate, flocculation, pyrogallol, phloroglucinol, mineralization.

INTRODUCTION

La présence de nombreuses substances chimiques dans l'environnement conduit à des nuisances qui deviennent de plus en plus préoccupantes (Plagellat, 2004). Les insuffisances existantes dans la protection des eaux face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et surtout organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Afoufou et Achour, 2002). Dans les eaux de surface, la matrice organique comprend des substances à structures très complexes de masse moléculaire élevée mais aussi des composés organiques simples (phénols, acides aminés, sucres...) (Lefebvre et Croue, 1995). 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. Dans les filières classiques de traitement d'eaux potable, la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques malgré leur état dissous. L'efficacité de cette étape de traitement est rattachée au pH, au type et à la dose du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques.

Dans le présent travail, nous nous intéressons à l'effet de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de deux composés phénoliques trihydroxylés (pyrogallol et phloroglucinol). Des essais de Jar-test ont été réalisés sur ces composés dissous dans l'eau distillée d'une part, dans le but de montrer le rôle des fonctions hydroxyles sur les mécanismes d'interaction entre le composé et le coagulant utilisé, et d'autre part afin d'observer l'influence de divers paramètres réactionnels sur les rendements d'élimination de ces composés organiques.

MATERIELS ET METHODES

Réactifs et solutions

Le phloroglucinol et le pyrogallol, produits commercialisés par Aldrich, comportent dans leur structure 3 fonctions hydroxylées (Tableau 1).

Les solutions synthétiques de composés organiques (20 mg/l) sont préparées par dissolution dans différents milieux de dilution, l'eau distillée et des eaux de sources minéralisées de la (Tableau 2).

Tableau 1: Caractéristiques des composés organiques étudiés

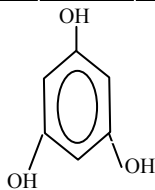
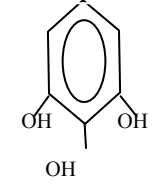
Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)	pka (20°C)
Phloroglucinol C ₆ H ₆ O ₃ , 2H ₂ O		162	pK ₁ = 8,0 pK ₂ = 9,2 pK ₃ = 14
Pyrogallol C ₆ H ₃ (OH) ₃		126	pK ₁ = 9,0 pK ₂ = 11,2 pK ₃ = 14

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des composés organiques

Paramètres	Eau de Chetma	Eau du Jardin London	Eau Ifri
pH	7,77	7,95	7,48
TAC (°F)	15	17	20
TH (°F)	116	114,4	28
Ca ²⁺ (mg/l)	320	246,4	80
Mg ²⁺ (mg/l)	86,4	126,72	19,20
Cl ⁻ (mg/l)	988	985	80
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	970	1380	45
Conductivité (µs/cm)	1990	2950	439

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre [Al₂ (SO₄)₃, 18H₂O]. Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

Méthodes de dosage

Le dosage des composés simples, pyrogallol et phloroglucinol, a été réalisé sur un spectrophotomètre « Jenway 6405 UV/Vis » à la longueur d'onde $\lambda = 270$ nm.

Les paramètres physico-chimiques des eaux de dilution sont déterminés par les méthodes standard d'analyse (Rodier, 1996) ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisé.

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. 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 :

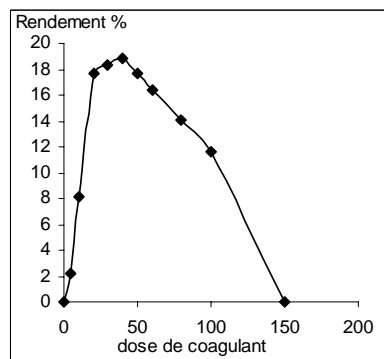
$$R\% = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

C_o et C_f représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

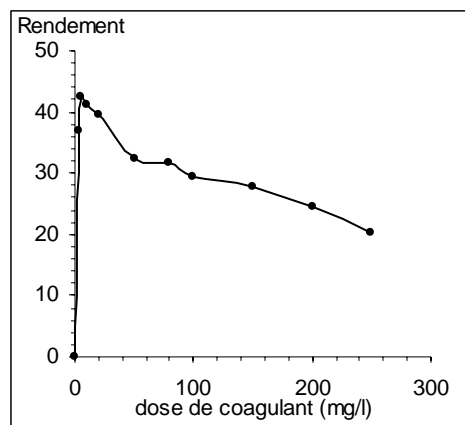
RESULTATS ET DISCUSSION

Influence de la dose de coagulant en eau distillée

Au cours de cette étape de l'étude, les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques contenant une concentration constante de composés organiques phénoliques (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.



a) Phloroglucinol



b) Pyrogallol

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

Au vu des résultats présentés, il semble possible de distinguer deux comportements des composés organiques vis à vis du coagulant. Le premier concerne le phloroglucinol qui est faiblement éliminé par coagulation-floculation au pH de nos essais. Le rendement maximal obtenu est de 18.81%. La deuxième catégorie se rapporte au pyrogallol qui est partiellement mais mieux éliminé dans les conditions de nos essais. A l'optimum, l'élimination du pyrogallol atteint 42.62%. Par ailleurs, les deux composés testés (phloroglucinol et pyrogallol) présentent un optimum d'élimination observé pour les faibles ou moyennes doses de coagulants, inférieures à 50 mg/l.

Selon divers travaux (*Lefebvre et Legube, 1993 ; Rahni, 1994 ; Semmens et Ayers, 1985*), les composés aromatiques présentant une seule fonction acide ou deux ou trois fonctions non contiguës (fonction en position méta ou para) ne sont pas bien éliminés. Dans nos conditions expérimentales, c'est le cas du phloroglucinol.

Lefebvre (1990) indique que les composés aromatiques présentant au moins deux fonctions acides (identiques ou différentes) en position ortho sont éliminés, c'est le cas du pyrogallol dans nos conditions expérimentales. La présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. *Rezeg (2004)* montre aussi que l'élimination des composés tels que le pyrogallol et l'acide pyroméllitique est fonction de la concentration initiale de ces composés et du pH du milieu.

Le pH du milieu pourrait donc influencer directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels des composés organiques simples et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Cela revient à discuter ce paramètre pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'élimination des ces deux composés organiques testés.

Influence du pH de coagulation-floculation

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination du phloroglucinol et du pyrogallol. Les doses de sulfate d'aluminium introduites sont de 40 mg/l pour le phloroglucinol et de 5 mg/l pour le pyrogallol. L'ajustement du pH (globalement de 2 à 11) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation, et effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH (2N). Nous présentons, sur les figures 2 et 3, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH initial des solutions.

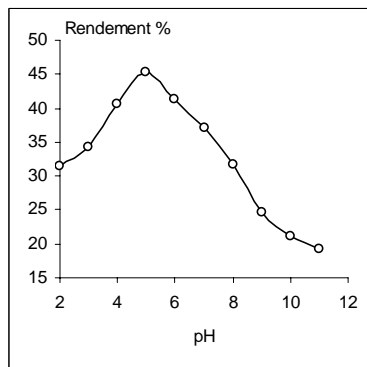
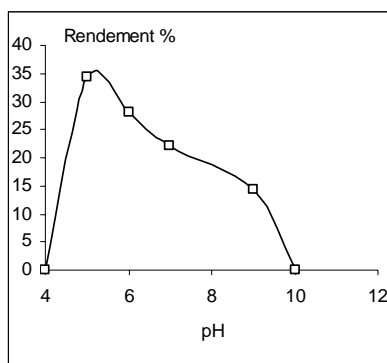


Figure 2: Effet du pH sur la coagulation du phloroglucinol (20 mg/l)
Dose de coagulant = 40mg/l

Figure 3 : Effet du pH sur la coagulation du pyrogallol (20 mg/l)
Dose de coagulant = 5 mg/l

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH acide avec un optimum pour pH= 5 aussi bien pour le phloroglucinol que pour le pyrogallol. Une coloration a été observée pour le pyrogallol à partir de pH = 7. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable surtout pour le phloroglucinol. Ainsi, les valeurs des rendements optima passent de 18,81 %, 42,62 % à pH non ajusté à 34,29 et 45,33 % à pH = 5 pour le phloroglucinol et le pyrogallol. Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (Semmens *et* Ayers, 1985; 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 (sulfate ferrique ou d'aluminium, chlorure ferrique).

Rappelons également qu'à pH acide (5 à 6), les espèces hydrolysées 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 à la coagulation-floculation du pyrogallol et du phloroglucinol.

Les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et d'espèces chargées positivement tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})^+_2$. L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements fonctionnels acides ne sont pas dissociés. Un autre mécanisme de surface consisterait en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du flocc (adsorption spécifique).

Nous avons pu aussi observer qu'à des pH basiques supérieurs à 7, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent pour le pyrogallol et pour le phloroglucinol. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH^- du milieu avec l'aluminium.

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats relatifs aux composés organiques phénoliques testés présentent de grandes similitudes avec ceux rapportés par la bibliographie (Lefebvre, 1990; Rahni, 1994; Achour, 2001; Rezeg, 2004).

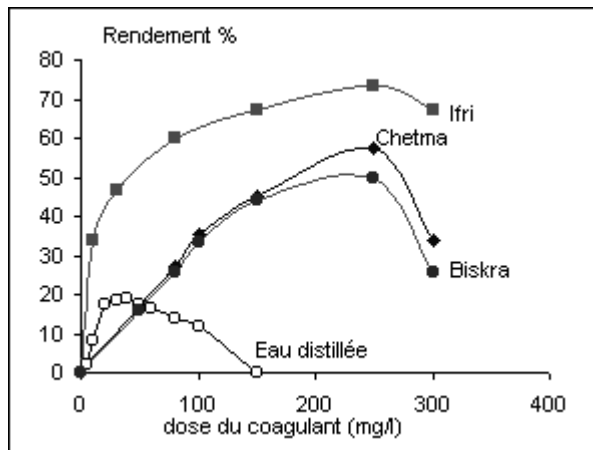
Floculation d'eaux minéralisées dopées en composés phénoliques

Les eaux minéralisées utilisées consistent en une eau de source embouteillée (Eau Ifri) et en deux eaux de forage de la région de Biskra (Chetma et jardin London). Leurs caractéristiques ont préalablement été présentées (tableau 2).

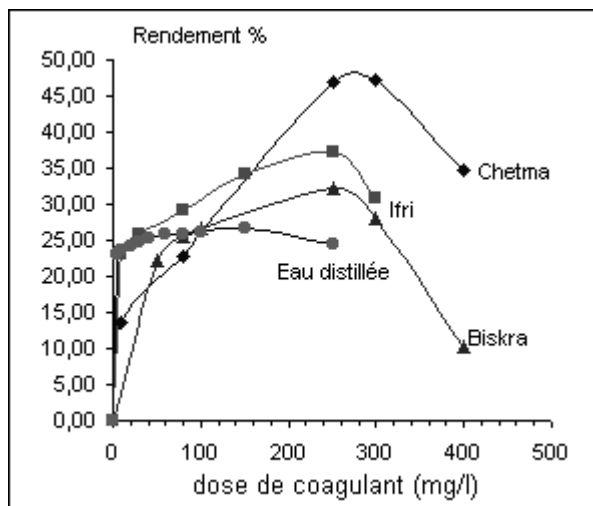
Les essais de coagulation réalisés sur les trois types d'eaux de minéralisation variable, nous ont permis d'aboutir aux résultats illustrés par la figure 4. Ils concernent l'évolution des rendements d'élimination des deux composés phénoliques testés (phloroglucinol et pyrogallol).

Comparés aux résultats en eau distillée, nous pouvons constater que la minéralisation des milieux de dilution semble modifier l'élimination des composés organiques par coagulation-floculation et augmente les rendements d'élimination. Les pourcentages d'élimination de pyrogallol varient d'une eau à l'autre selon l'ordre : Chetma > Ifri > Biskra. Par contre, le phloroglucinol voit ses rendements d'élimination augmenter lorsqu'on passe de l'eau la plus minéralisée (eau de Biskra) à l'eau d'Ifri de faible minéralisation.

Nous pouvons également remarquer que les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de l'optimum sont beaucoup plus importantes en eaux minéralisées qu'en eau distillée.



a) phloroglucinol



b) Pyrogallol

Figure 4 : Effet de la dose de coagulant sur le pourcentage d'élimination des composés phénoliques (20 mg/l) dans les eaux minéralisées et distillée.

Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde.

Clément et al., (1983) ainsi que Guesbaya (1998) ont montré que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion minéral considéré envers les sels d'aluminium. Ces anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les

chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes. Ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions OH⁻. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en sel augmente et peut expliquer les demandes en coagulant plus élevées en milieux minéralisés.

La présence de quantités appréciables en calcium et en magnésium constituant la dureté des eaux peut par ailleurs contribuer à l'amélioration de l'élimination des composés organiques phénoliques. Le mécanisme prédominant dans ce cas est la complexation entre les ions Ca²⁺ ou Mg²⁺ et les espèces hydrolysées de l'aluminium.

CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, de deux composés organiques phénoliques (pyrogallol et phloroglucinol) en eau distillée et a permis d'apprécier l'influence de la minéralisation des eaux de dilution sur l'efficacité de l'élimination des ces composés.

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature des groupements fonctionnels ainsi que de leur position. Ainsi, conformément à la bibliographie, le phloroglucinol a été très peu éliminé, quelle que soit la dose de coagulant. Par contre, le pyrogallol est beaucoup mieux éliminé. En effet, les composés aromatiques présentant deux ou trois fonctions hydroxydes en position ortho sont éliminés. En eau distillée, l'élimination optimale est apparue pour un pH de 5 pour les 2 composés testés.

Les mécanismes prédominants seraient essentiellement des mécanismes de surface, représentés par une complexation avec les espèces hydrolysées de l'aluminium aboutissant à des formes organo-aluminiques solubles ou insolubles selon le pH des solutions et selon la structure du composé organique.

En eaux minéralisées, le rendement d'élimination des composés phénoliques testés est étroitement lié aux paramètres de minéralisation, et plus particulièrement à la proportion de la dureté par rapport à la minéralisation totale.

La réactivité des composés phénoliques vis à vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de la structure chimique de ces composés, de l'importance des groupements fonctionnels dans cette structure mais aussi de la composition minérale de l'eau et donc des interactions des sels minéraux avec les groupements fonctionnels de ces composés.

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'état, Université de Tizi-ouzou, Algérie.
- AFOUFOU F., ACHOUR S. (2002). Effet de la préoxydation au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation. Courrier du savoir scientifique et technique, n°2, 2002, 41-46
- CLÉMENT M., SEUX R., MOUSSA B. (1983). Etude des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux d'alimentation préparées à partir d'eaux clarifiées par des sels de ce métal, Trib. Cebedeau, 480, 336, 469-481. .
- JECKEL M. (1986). Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, Wat. Res., 20, 1535-1542.
- 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, Algérie.
- LEFEBVRE E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1993). Coagulation floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, Wat. Res., 27, 3, 433-447.
- 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
- 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, Algérie.
- RODIER J. (1996). L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} édition, Ed. DUNOD, Paris.
- SEMMENS M.J., AYERS K. (1985). Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River Water, Journal AWWA, 77, 5, 79-84.