

# ETUDE DES INTERACTIONS DU SULFATE D'ALUMINIUM AVEC DES COMPOSES PHENOLIQUES ET INCIDENCE DE LA DURETE CALCIQUE ET MAGNESIENNE DES EAUX

## STUDY OF THE INTERACTION OF ALUMINUM SULPHATE WITH PHENOLIC COMPOUNDS AND EFFECT OF CALCIC AND MAGNESIC WATER HARDNESS

**LINDA HECINI & SAMIA ACHOUR**

Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface - LARHYSS -  
Faculté des sciences et de Technologie- Université de Biskra - B.P. 145 R.P, 07000, Algérie  
lindahecini@yahoo.fr , samia.achour@larhyss.net

### RESUME

Le présent travail a pour but d'observer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur l'élimination de composés phénoliques (phénol et pyrogallol). Les essais se sont déroulés d'une part sur des solutions synthétiques de composés organiques d'eau distillée enrichies par les ions de calcium et de magnésium introduits sous différentes forme ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaCO}_3$  ;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), et d'autre part sur des eaux de forages algériennes de caractéristiques physico-chimiques différentes.

L'ajout de sels minéraux semble améliorer les rendements d'élimination de composés phénoliques testés et avoir un effet sur la gamme de pH optimal de coagulation. L'application de ce procédé à des eaux minéralisées (eaux de forage), aboutit à une amélioration des rendements comparés à ceux de l'eau distillée. Les résultats obtenus ont ainsi montré 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:** Composés phénoliques, sels minéraux, coagulation-floculation, sulfate d'aluminium.

### ABSTRACT

The purpose of this study is to observe the effectiveness of coagulation-floculation by of the aluminum sulphate on the removal of organic compounds based on phenolic (phenol and pyrogallol). Trials were conducted on the one hand on synthetic solutions of organic compounds distilled water enriched by ions of magnesium and calcium introduced in various form ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{CaCO}_3$  ;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), and on the other hand with Algerian drilling waters of different physicochemical characteristics.

The addition of minerals seems to improve the yields of elimination of phenolic compounds tested and have an effect on the optimal pH range of coagulation. An application of this process of mineralized waters (water drilling) leads to improved yields compared with distilled water. The experimental results showed 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:** phenolic compounds, mineral salts, coagulation-floculation, aluminum sulphate

## 1 INTRODUCTION

La problématique de l'eau est un problème de quantité et de qualité, c'est -à-dire de ressource et de pollution.

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale. La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [1]. En effet, les eaux de surface contiennent à des concentrations très différentes, de nombreux composés organiques et minéraux dissous et en suspension. 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...) [2]. Les eaux usées contiennent aussi des composés organiques qui peuvent être formés d'hydrates de carbone, de protéines, de matières grasses, de pesticides, et de phénols, etc... [3].

Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles. C'est donc un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels [4, 5, 6].

Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont susceptibles d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer des odeurs et un goût désagréables et présentent des risques pour les populations [4, 7]. De plus, le phénol présent dans l'eau ou dans des aliments entre rapidement dans l'organisme par le tube digestif. Il est ensuite rapidement distribué dans tous les tissus et exerce une action corrosive. Les organes cibles sont le cerveau et les reins [8].

Les études sur le phénol et ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique [9]. L'Organisation mondiale de la Santé a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à 0,001 mg/l [10]. Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III [11].

Comme le phénol et ses dérivés sont des produits toxiques et qu'ils ne sont pas biodégradables, ils présentent un réel problème pour les eaux polluées. [4, 9]. Pour protéger la santé humaine et les écosystèmes de la haute toxicité de ces produits, un traitement efficace des eaux chargées en phénol doit être réalisé.

Dans les filières classiques de traitement d'eaux potables, la coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable ces substances organiques malgré leur état dissous. Suivie d'une clarification, c'est le procédé le plus efficace dans

les usines de traitement d'eau potable. L'efficacité de ce procédé dépend de la composition des milieux aqueux, de la nature du coagulant introduit ainsi que de la structure des composés organiques à éliminer notamment les groupements fonctionnels, dont ils sont porteurs [12]. Divers mécanismes réactionnels sont proposés pour expliquer les interactions entre les formes hydrolysées du réactif coagulant et la matière organique [13].

L'objectif de notre travail est donc d'étudier l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium sur des molécules organiques simples de type aromatique hydroxylé (phénol et pyrogallol). Dans un premier temps l'expérimentation a eu pour objectif d'étudier la floculation du phénol et du pyrogallol dissous dans l'eau distillée enrichie en sels de calcium et de magnésium. Dans un second temps, nous avons tenté d'examiner les résultats des essais de floculation des composés organiques précités mais dissous dans des milieux minéralisés (eaux de forage). Nous nous sommes intéressés à étudier les mécanismes d'interactions entre les composés phénoliques et le sulfate d'aluminium lors de l'influence du pH en présence des sels de calcium ou de magnésium ainsi que l'effet de ces sels sur l'efficacité de la floculation de ces composés.

## 2 MATERIEL ET METHODES

### 2.1 Produits et milieux de dilution

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

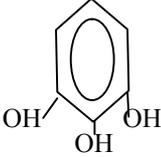
Les composés organiques utilisés sont représentés par le phénol et le pyrogallol et contiennent dans leur structure chimique des fonctions hydroxylées. Nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Les principales caractéristiques de ces produits sont récapitulées dans le tableau 1.

Les sels considérés sont les suivants :

- $(CaCl_2 \cdot 2H_2O ; CaSO_4 \cdot 2H_2O ; CaCO_3 ; MgCl_2 \cdot 6H_2O ; MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ .
- Les milieux de dilution sur lesquels nous avons réalisé nos essais sont :
- L'eau distillée d'une conductivité de 2 à 5  $\mu S/cm$  et un pH de 6,18 à 6,73.
- Une eau commercialisée en bouteilles, provenant de la région d'Ifri située en Kabylie.
- Deux eaux provenant de forages l'un situé dans la commune de Chetma à 7 km de la ville de Biskra et l'autre située dans la ville de Biskra (jardin London).

Quelques caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 1: Caractéristiques des composés organiques étudiés**

COMPOSE ORGANIQUE	STRUCTURE	MASSE	PKA (20°C)
	CHIMIQUE	MOLAIRE (G)	
PHENOL C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		94	PK = 9,89
PYROGALLOL C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>		126	PK <sub>1</sub> = 9,0 PK <sub>2</sub> = 11,2 PK <sub>3</sub> = 14

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

Paramètre	Eaux de dilution		
	Eau d'Ifri	Eau de Chetma	Eau de Biskra
pH	7.48	7.77	7.95
TAC (°F)	20	15	17
TH (°F)	28	116	114.4
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	80	320	246.4
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	19.2	86.4	126.72
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	80	988	985
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	45	970	1380
Conductivité (µs/cm)		1990	2950

## 2.2 Méthodes de dosage

Le dosage des composés simple testés a été réalisé sur un spectrophotomètre UV visible de type « Jenway 6405 UV/Vis » à la longueur d'onde λ = 270 nm.

Les paramètres physico-chimiques des eaux de dilution sont déterminés par les méthodes standard d'analyse [14] ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisé.

## 2.3 Description des essais de floculation

La floculation des composés organiques a été réalisée selon le protocole de « jar-Test ». Le matériel d'essai est constitué par un flocculateur à 6 agitateurs (flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr /min. Les conditions d'agitation pour lesquels nous avons opté sont : 3 minutes d'agitation

rapide avec une vitesse égale à 200 tours /min, 30 minutes d'agitation lente avec une vitesse égale à 60 tours / min. 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 :

$$R\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

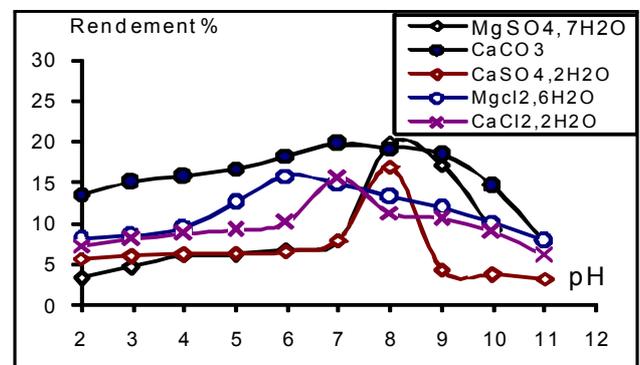
C<sub>0</sub> et C<sub>f</sub> représentent respectivement les concentrations initiales et finales en composé organique exprimées en mg/l.

## 3 RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Effet du pH en présence des sels minéraux

Cette phase de l'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination du phénol et du pyrogallol, en présence des sels de calcium ou de magnésium. La dose introduite de sulfate d'aluminium est de 40 mg/l pour le phénol et 05 mg/l pour le pyrogallol. Pour différentes valeurs de pH testé variant entre 2 et 11 nous avons abouti aux résultats résumés sur les figures 1 et 2. Notons que l'ajustement du pH des solutions a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation, et effectué grâce à des solutions de HCl et de NaOH (2 N).

Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels calciques et magnésiques est voisin de la neutralité ou basique. Toutefois, dans le cas du phénol lors de l'ajout des sels de chlorure de magnésium, le pH optimal est acide (pH = 6) . Par ailleurs, le pH optimal correspondant à l'ajout de CaCO<sub>3</sub> est neutre dans le cas des deux composés phénoliques testés, phénol et pyrogallol. Il est basique lors de l'ajout de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ou MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.



**Figure 1: Effet du pH sur l'élimination du phénol en présence des sels minéraux Co = 20 mg/l, [C a<sup>2+</sup>] = [Mg<sup>2+</sup>] = 100 mg/l, dose du coagulant = 40 mg/l.**

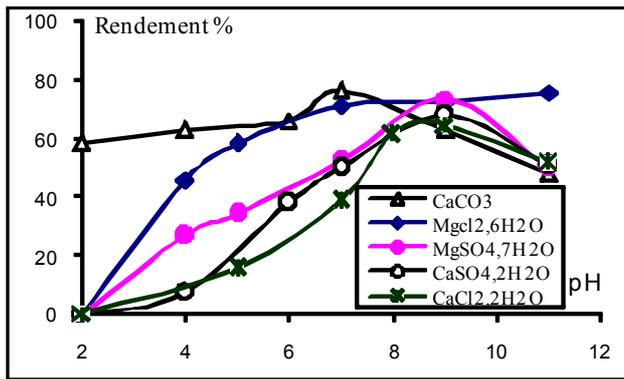


Figure 2: Effet du pH sur l'élimination du pyrogallol en présence des sels minéraux  $Co = 20 \text{ mg/l}$ ,  $[Ca^{2+}] = [Mg^{2+}] = 100 \text{ mg/l}$ , dose du coagulant =  $05 \text{ mg/l}$ .

Concernant les composés organiques testés, les ions calcium et magnésium entraînent une amélioration du rendement d'élimination des composés phénoliques testés.

Lors de l'ajout des sels de calcium ou magnésium, le pourcentage d'élimination des composés phénoliques testés croît au fur et à mesure que le nombre des fonctions hydroxyles augmente dans la structure de ces composés suivant l'ordre pyrogallol > phénol.

L'ajout des sels minéraux semble avoir un effet sur la gamme optimale du pH de coagulation-floculation des composés organiques simples. L'ajout des ions  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$  élargit la gamme du pH optimal vers des pH basiques favorisant la formation des espèces anioniques de l'aluminium. Ces anions tels que le  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$  peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxyles. Ils peuvent interférer sur la précipitation des hydroxydes d'aluminium en déplaçant les ions  $OH^-$  [15,16].

Dans le cas du pyrogallol, il semblerait que les pKa de la première et la deuxième fonction jouent un rôle dans l'élimination de ces composés, surtout en présence des sels de magnésium.

Pour expliquer l'effet bénéfique du calcium et par extension celui du magnésium, diverses hypothèses sont avancées [17,18].

Les ions calcium sont ainsi susceptibles d'inverser la charge négative des espèces hydrolysées de l'aluminium même à des pH basiques lorsque la force ionique du milieu est maintenue constante. De plus, la formation de complexes Ca-composé organique peut aboutir directement à la formation d'une forme insoluble pouvant précipiter. L'adsorption préalable d'ions  $Ca^{2+}$  sur les flocs d'hydroxyde d'aluminium peut également jouer un rôle de pontage entre les composés organiques dissociés et les flocs d'hydroxyde d'aluminium.

Toutefois, les résultats correspondant à l'ajout des cations et des anions bivalents ou monovalents montrent bien que la présence de ces ions se traduit par une compétition entre les effets promoteur de  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  et inhibiteur des

sulfates, chlorures et carbonates.

Les effets de  $Ca^{2+}$  et  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$  pourraient être antagonistes avec un effet promoteur du calcium et un effet inhibiteur du  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$ .

### 3.2 Influence de la teneur en sels minéraux

Des essais de floculation ont été conduits sur des solutions synthétiques des composés déjà testés contenant une concentration fixe ( $20 \text{ mg/l}$ ) sur différents échantillons d'eau distillée, dans lesquels nous avons ajouté des quantités croissantes de  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$  allant de  $10$  à  $400 \text{ mg/l}$  et coagulés par une dose constante de sulfate d'aluminium correspondant à celle aboutissant au meilleur rendement. Elle est de  $5 \text{ mg/l}$  pour le pyrogallol,  $40 \text{ mg/l}$  pour le phénol. Notons que dans tous les cas, un bêcher témoin sans ajout de sel a été introduit. L'ajustement de pH a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation.

Cette phase de l'étude a eu pour but de tester l'effet de teneurs croissantes de  $Ca^{2+}$  ou de  $Mg^{2+}$  sur l'élimination des composés organiques phénoliques en eau distillée. Les figures (3 à 7) permettent d'apprécier les effets variables de ces sels sur le rendement d'élimination des composés phénoliques.

Nous pouvons observer que les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  améliorent l'élimination des composés phénoliques testés à des concentrations comprises entre  $5$  et  $250 \text{ mg/l}$  des teneurs en calcium ou en magnésium.

Cependant, dans le cas du phénol ajusté à  $pH = 7$ , les ions  $SO_4^{2-}$  induisent un effet inhibiteur qui est d'autant plus important que la concentration en sel augmente.

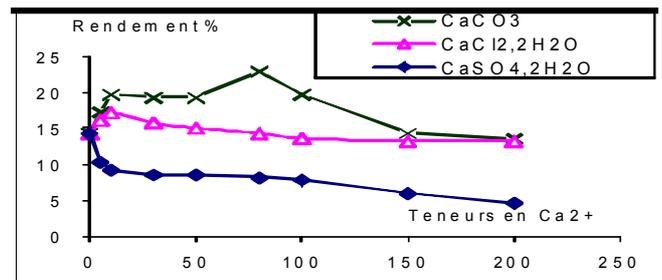


Figure 3: Influence de la teneur en calcium sur l'élimination du phénol (ajusté à  $pH = 7$ )

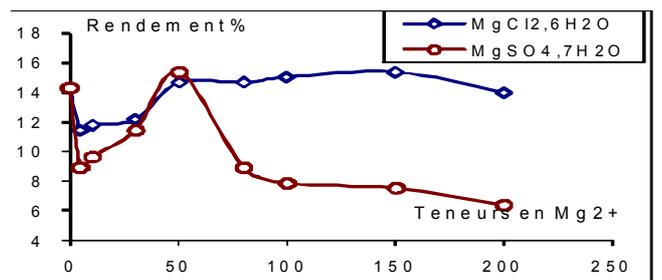


Figure 4: Influence de la teneur en magnésium sur l'élimination du phénol (ajusté à  $pH = 7$ )

Dans le cas du pyrogallol, les pourcentages d'élimination se stabilisent à partir de 100 mg/l de la teneur en  $\text{Ca}^{2+}$ .

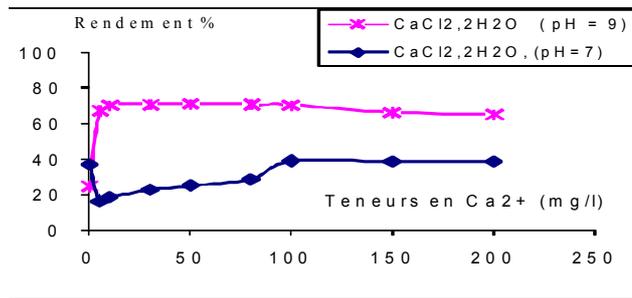


Figure 5: Influence de la teneur en calcium sur l'élimination du pyrogallol (ajusté à pH = 7 et 9)

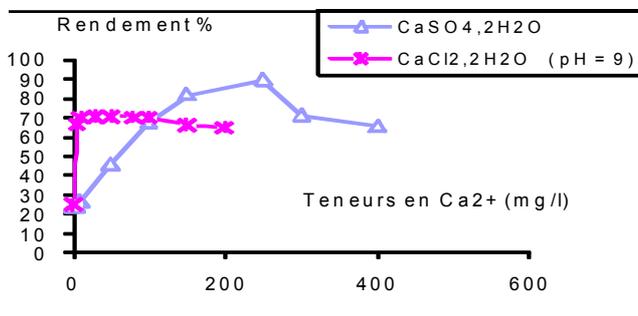


Figure 6: Influence de la teneur en calcium sur l'élimination du pyrogallol (ajusté à pH = 9)

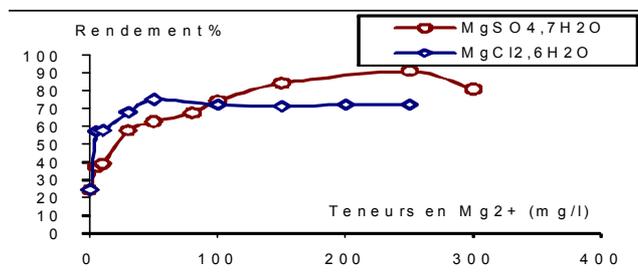


Figure 7: Influence de la teneur en magnésium sur l'élimination du pyrogallol (ajusté à pH = 9)

Dans les solutions dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favorise alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions  $\text{OH}^-$  à la surface de cet hydroxyde. Les formes hydrolysées cationiques sont négligeables du fait du pH élevé de ces solutions. De plus, les anions minéraux peuvent fortement entrer en compétition avec les hydroxydes vis à vis de la complexation de l'ion aluminium.

Par ailleurs, l'effet inhibiteur des sulfates et des bicarbonates pourrait être expliqué par l'adsorption de ces anions sur les hydroxydes métalliques en abaissant ainsi la charge de surface ou même à la limite la faire changer de

signe. Dans nos conditions expérimentales, les anions suivants sont classés dans l'ordre croissant du pouvoir inhibiteur vis à vis de l'élimination des composés phénoliques  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$ .

L'addition des anions tels que les sulfates ou les bicarbonates se traduit par une baisse importante du potentiel zêta, une compétition entre ces ions négatifs et les formes dissociées des composés organiques simples intervient lors de l'agitation.

### 3.3 Floculation des composés organiques en eaux minéralisées

Les résultats de la figure 8 montrent que les rendements optima d'élimination de ces composés organiques varient d'une eau à une autre.

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. Il y'a lieu d'observer que l'effet des sels minéraux présents apparaît comme bénéfique au cours de l'élimination du phénol et du pyrogallol.

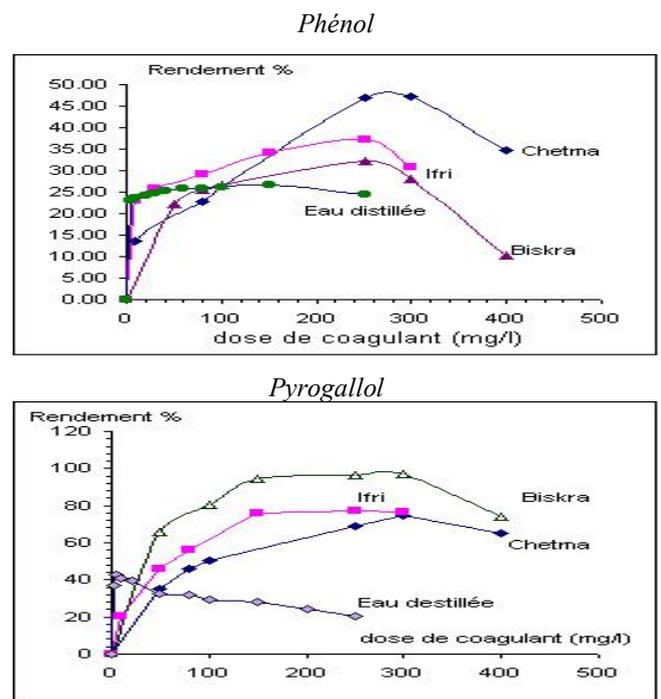


Figure 8: Evolution du pourcentage d'élimination des composés phénoliques (20 mg/l) dans les eaux de minéralisation variable.

Le pH de l'eau conditionne les formes de l'aluminium et de ce fait le mécanisme de floculation prédominant. 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<sup>-</sup> à la surface de cet hydroxyde.

La comparaison des résultats de nos essais avec ceux obtenus par d'autres auteurs [12, 16, 18] sur les composés organiques simples met en exergue certains aspects des mécanismes possibles de coagulation-floculation de la matière organique dans les eaux naturelles. Ainsi, la présence de sels minéraux et leurs proportions relatives entre éléments promoteurs et inhibiteurs influence directement l'efficacité d'élimination de la matière organique et la dose de coagulant requise. La structure chimique des composés organiques, notamment de type aromatique sera également déterminante dans l'optimisation de son élimination. 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.

#### 4 CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par floculation au sulfate d'aluminium, du phénol et du pyrogallol en eau distillée enrichie par les sels minéraux et dans des eaux minéralisées de la région de Biskra .

Au vu des résultats obtenus, il est évident que les ions de la dureté de l'eau peuvent jouer un rôle important lors de la coagulation-floculation des composés organiques phénoliques. L'ajout de sels minéraux a montré une influence notable sur l'abattement des composés phénoliques testés. L'élimination des composés phénoliques est influencée par le pH qui permet de conditionner d'une part la forme de l'aluminium et d'autre part la structure chimique de ces composés. Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels calciques et magnésiques est voisin de la neutralité ou basique. La présence de sels minéraux semble affecter la gamme du pH optimal de coagulation. La présence des cations Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> serait bénéfique car ces ions contribuent aux mécanismes

d'interaction entre les composés phénoliques et les formes de l'aluminium présent. La structure chimique des composés organiques et notamment la position des groupements fonctionnels seront également déterminantes dans l'optimisation de leur élimination. L'ion magnésium joue un rôle prépondérant par rapport aux ions calcium, dans nos conditions expérimentales.

Les éléments constitutifs de la dureté (calcium, magnésium) peuvent provoquer un effet promoteur de la floculation grâce à des phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques.

#### REFERENCES

- [1] Eckenfelder.WW (1982); Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Ed.LAVOISIER,Paris, Edition
- [2] Lefebvre, e. et Croue, j.p. (1995); Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Rev. Sci. Eau., 8, 463-479.
- [3] Environnement Canada (2002), Les eaux usées municipales, Sources et caractéristiques. 4p
- [4] Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y, et Wang, Y. (2007); "Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite." Journal of Environmental Management 84(2): 229-236.
- [5] Gomez, J. L., Bodalo, A., Gomez, E., Hidalgo, A. M., Gomez, M, et Murcia, M. D(2008); "A transient design model of a continuous tank reactor for removing phenol with immobilized soybean peroxidase and hydrogen peroxide." Chemical Engineering Journal 145(1): 142-148.
- [6] Moussavi, G., Mahmoudi, M, et Barikbin, B. (2009); "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR." Water Research 43(5): 1295-1302,
- [7] Adak, A, et Pal, A(2006); "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina:
- [8] Batch and fixed bed studies." Separation and Purification Technology 50(2): 256-262.