



ELIMINATION DE LA CAFFEINE PAR COAGULATION-FLOCCULATION AU SULFATE D'ALUMINIUM ET EFFETS DES SELS METALLIQUES

REMOVAL OF CAFFEINE BY COAGULATION-FLOCCULATION WITH ALUMINUM SULFATE AND EFFECT OF METAL SALTS

GHECHAM F.Z., GUERGAZI S., ACHOUR S.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS),
Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed Khider Biskra B.P 145
Biskra (07000) Algérie

fatimaghechame@gmail.com

RESUME

L'objectif de notre étude est d'observer l'efficacité de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium pour l'élimination d'une base purique qui est la caféine en eau distillée, ainsi que l'effet des sels métalliques au cours de ce procédé. Les essais expérimentaux ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en caféine seule puis enrichies en sels métalliques tels que $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination de la caféine au cours de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sont assez faibles, accompagnés par une diminution plus au moins remarquable du pH. Cependant, l'ajout des sels métalliques notamment le fer, semble augmenter les rendements d'abattement de la caféine d'une manière appréciable. Il est à noter que l'efficacité du procédé dépend de la structure du composé organique à éliminer, du type et de la teneur du sel testé.

Mots clés : caféine, coagulation-floculation, sulfate d'aluminium, pH, sels métalliques.

ABSTRACT

The objective of our study is to observe the effectiveness of coagulation-flocculation with aluminum sulphate for the removal of a puric base which is caffeine in distilled water, as well as the effect of metal salts during this process. The experimental tests were carried out on synthetic solutions of distilled water doped with caffeine alone and then enriched with metal salts such as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The results show that the caffeine removal yields obtained during coagulation-flocculation with aluminum sulphate alone are quite low. These yields are accompanied by a remarkable decrease of pH. However, the addition of metal salts, especially iron, seems to increase caffeine removal yields in significant way. It is to highlight that the efficiency of the process depends on the structure of the organic compound to eliminate, type and concentration of the salt tested.

Keywords: Caffeine, coagulation flocculation, aluminum sulphate, pH, metal salts.

INTRODUCTION

Il est bien connu que la pollution des eaux de surface est constituée par une matrice assez complexe de composés de nature minérale, organique et bactériologique. Cependant, la pollution organique semble la plus marquée en raison des rejets urbaines, industriels et agricoles qui ne cessent d'augmenter. De ce fait, 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 tels que les acides aminés, les bases azotées, sucres, protéines (Lefebvre et Croué, 1995 ; Legube, 1996).

Les bases azotées (puriques et pyrimidiques) sont des constituants des acides nucléiques (ADN et ARN) générés suite à la dégradation biologique des êtres vivants (virus, bactéries, champignons, produits pharmaceutiques). La caféine est une dérivée des puriques, plus précisément des méthylxanthines. C'est une substance naturelle d'origine végétale utilisée pour ses propriétés stimulantes sur le système nerveux, et connue depuis des milliers d'années. Elle est aujourd'hui très présente dans notre culture, et on la retrouve sous différentes formes, notamment dans les boissons telles que le café, le thé, les sodas industriels, boissons énergisantes, ainsi que dans des spécialités pharmaceutiques et compléments alimentaires (Huyghe, 2014). Du fait de sa large utilisation dans

les denrées alimentaires, boissons et médicaments, la caféine a été détectée dans les eaux de surface, dans les eaux souterraines et dans les effluents d'eaux usées du monde entier (Mohapatra et al, 2006).

L'élimination des matières en suspension et la réduction de la matière organique sont des objectifs souvent assurés au cours du procédé conventionnel de la clarification. La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique utilisé pour le traitement de potabilisation des eaux. L'efficacité de ce procédé dépend du pH, du type et dose du coagulant, ainsi que de la structure de la matière organique à éliminer en précisant les groupements fonctionnels, dont ils sont porteurs (Guesbaya, 1998; Lefebvre, 1990; Rahni, 1994; Rezeg et Achour, 2005 ; Hecini et Achour, 2018).

Cependant, la présence des sels métalliques peut avoir une influence sur l'efficacité d'élimination de la caféine par la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Cette influence est étroitement liée au type du sel, sa teneur et son comportement vis à vis de la caféine et du coagulant.

L'objectif de notre travail est d'étudier la possibilité d'éliminer la caféine par coagulation-floculation en eau distillée, seule puis en présence de sels métalliques tels que le fer, le zinc et le manganèse, sur son rendement d'élimination.

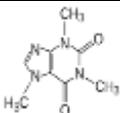
MATERIEL ET METHODES

Préparation des réactifs

Préparation de la caféine

La caféine qui fait l'objet de notre étude est une base purique commercialisée de marque Aldrich et de pureté 99%. Les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1. La solution mère de la caféine est préparée à une concentration de 1 g/l dans l'eau distillée. L'eau distillée est caractérisée par une conductivité variant de 2 à 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH compris entre 4,66 et 6,36.

Tableau 1 : Quelques caractéristiques de la caféine (Brittain et Pranker, 2007).

Structure	Propriétés chimiques
	Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ Masse Molaire : $194,190\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Longueur d'onde $\lambda = 274\text{ nm}$

Préparation du coagulant et des sels métalliques

Comme sel coagulant, le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé. Une solution mère de 10 g l^{-1} a été préparée périodiquement par dissolution de ce coagulant dans de l'eau distillée.

Les sels métalliques testés sont : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Des solutions mères de fer, de manganèse et de zinc sont préparées à une concentration de 100 mg/l .

Dosage de la caféine

Le dosage de la caféine a été réalisé sur un spectrophotomètre «Jenway 6405 UV/Vi » à la longueur d'onde $\lambda = 274 \text{ nm}$. Les teneurs en caféine sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage qui sont établies avant chaque série d'essais.

Description des essais de floculation

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs. Au cours de notre étude, les solutions enrichies par la caféine et en coagulant sont soumises pendant 3 minutes à une agitation rapide de 150 tr/min . La vitesse est par la suite réduite à 45 tr/min pour une durée de 17 minutes. Ensuite, le surnageant est récupéré pour être filtré sous vide sur membrane de $0,45 \mu\text{m}$ de porosité. Le filtrat est ensuite dosé par analyse au spectrophotomètre.

Le pourcentage d'abattement du composé organique est évalué par le calcul du rendement qui s'exprime par :

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

C_0 et C_f représentent respectivement les concentrations initiale et finale de la caféine exprimées en mg/l .

Une fois la dose optimale du coagulant déterminée, nous avons testé l'effet des sels métalliques tels que le fer, le zinc et le manganèse sur l'efficacité de l'élimination de la caféine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Différents paramètres opératoires ont été examinés à savoir l'effet du pH, la variation de la teneur initiale en caféine et l'effet de la variation des sels métalliques.

Le tableau 2 présente les conditions expérimentales que nous avons adoptées. De même, différents paramètres ont été mesurés après coagulation -floculation à savoir le pH final, le résiduel en métal.

Tableau 2 : Conditions opératoires

Paramètre	Valeur
Dose de sulfate d'aluminium	0,5 à 100 mg/l
Concentration initiale en caféine	2 à 12 mg/l
pH	2 à 10
Dose des sels métalliques	0,1 à 4 mg/l

RESULTATS ET DISCUSSION

Influence de la dose de coagulant

Au cours de cette étape de l'étude, les essais de coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sont conduits sur des solutions synthétiques d'eau distillée contenant une concentration de 10 mg/l en caféine (pH non ajusté). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.

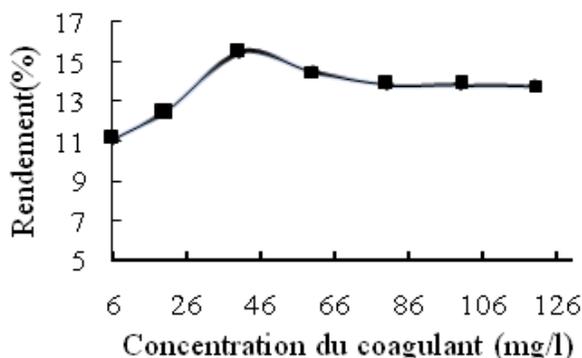


Figure 1 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de la caféine ([Caf] = 10mg/l)

La figure 1 montre que les rendements d'élimination de la caféine sont assez faibles. Le maximum est de 15,2% obtenu pour une dose du coagulant de 40 mg/l à un pH de 4,5.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus sur les pesticides qui sont généralement faiblement éliminés par la coagulation-floculation : moins de 10 % vis-à-vis de l'aldrine, la dieldrine, le lindane (Semmens, 1979), entre 50% à 30% pour les herbicides de type phénylamide et ne dépassant pas les 30% pour les pesticides biodégradables de type malathion (Whitehouse, 1967). Thebault(1978) a testé l'élimination par coagulation, en utilisant différents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique) de composés de type phthalate, il a abouti à des rendements qui ne dépassant pas les 30%.

Il est important de signaler que nos résultats sont accompagnés par une diminution plus au moins remarquable dans les pH finaux (Tableau 3).

Tableau 3 : Effet de la variation de la dose du coagulant sur le pH final.

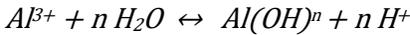
Dose du coagulant (mg/l)	pH final
6	5,34
20	4,69
40	4,23
60	4,06
80	3,7
100	3,71
120	3,7

À travers les résultats du tableau 3, on constate que les valeurs du pH continuent à diminuer en augmentant la concentration du coagulant et il atteint 4,23 pour une dose optimale de 40 mg/l qui correspond à un rendement d'élimination de 15,52%.

Par ailleurs, on enregistre que l'augmentation du taux d'abattement de la charge polluante dans le domaine du pH final allant de 5,01 à 4,06 est expliquée par le phénomène de neutralisation de charge par les espèces cationiques de l'aluminium (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$) qui prédominent dans ce domaine du pH.

Nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de Julien et al., (1994) qui ont comparé l'élimination de quelques molécules organiques (caféine, acide benzoïque, phénol, naphтол, acide salicylique,...) par coagulation-floculation et par adsorption sur floes préformés. Ils ont montré que les molécules qui n'ont pas de groupement fonctionnel ou un seul groupement fonctionnel faiblement ionisé au pH des essais (5,4 pour le fer et 6,8 pour l'aluminium) ne sont pas éliminées par coagulation-floculation ni par adsorption sur floes préformés d'hydroxyde métallique.

A noter également que l'ajout du coagulant entraîne la formation de formes hydrolysées du métal avec libération d'une certaine acidité (hydrolyse) ce qui explique la diminution de la valeur du pH.



Influence du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation-floculation

Cette phase d'étude a pour but d'apprécier l'influence du pH sur l'élimination de la caféine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. La dose de sulfate d'aluminium introduite est de 40 mg/l. La gamme de la variation du pH est comprise entre 2 et 10. Elle a été réalisée durant la phase rapide de l'agitation. Nous présentons sur la figure 2 l'évolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction du pH.

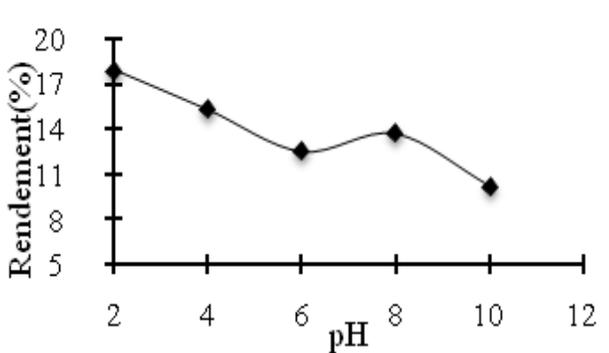


Figure 2 : Evolution des rendements d'élimination de la caféine en fonction du pH ([Caf]= 10mg/l, [coagulant] = 40 mg/l).

D'une façon générale, le composé organique azoté testé semble mieux éliminé dans une gamme de pH acide avec un optimum pour un pH égal à 2. Une coloration blanche a été observée à pH = 10 avec l'augmentation de l'alcalinité des solutions, l'apparition de charges négatives sur le précipité $Al(OH)_3$; ce qui induit à une inhibition des mécanismes de surface (Julien et al, 1994, Rezeg et Achour, 2005).

Des auteurs (Rakotonaviro et al. 1989 ; Cathalifaud et al, 1995 ; Hecini et Achour, 2017) s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH. Les travaux réalisés par Kim et al (2001) expliquent les mécanismes d'action du coagulant par

précipitation des hydroxydes métalliques sur lesquels se piègent les particules. C'est la coagulation par balayage (sweep-floculation) qui se réalise tout près du pH du point isoélectrique. Par contre, la zone de coagulation par neutralisation de charge, suite à l'adsorption des espèces hydrolysées des métaux, s'effectue à pH plus bas.

Effet de la concentration initiale caféine

Afin d'examiner l'influence de la teneur initiale en caféine sur l'efficacité de la coagulation-floculation, on a enrichi l'eau distillée par des doses croissantes en caféine allant de 2 jusqu'à 12 mg/l. La dose du coagulant introduite est de 40 mg/l en sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.

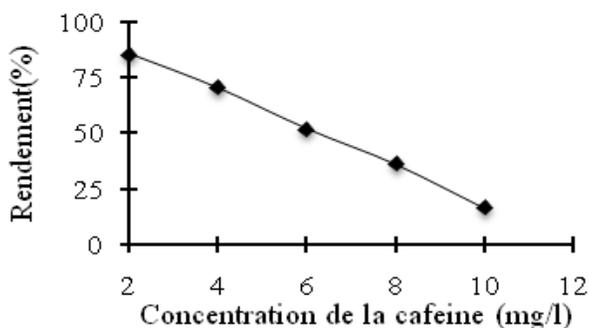


Figure 3 : Influence de la dose du coagulant sur la variation de la concentration de la caféine (Dose du coagulant = 40 mg/l, pH non ajusté)

A partir des résultats de coagulation- floculation de toutes les concentrations testées en caféine, nous pouvons faire les observations suivantes :

- L'allure de la courbe d'évolution du rendement décroît au fur et à mesure que la concentration de la caféine augmente.
- Pour des concentrations plus faibles que la concentration testée au cours des essais précédents (10 mg/l), il existe une dose optimale de coagulant au-delà de laquelle le rendement est de 85%.

Nos résultats expérimentaux nous confirment que le pH d'une dose optimale de coagulant (40 mg/l) est autour de 4,5, cela confirme les résultats cités dans la littérature (Lefebvre, 1990 ; Rahni, 1994 ; Achour et Guesbaya, 2005).

Ces chercheurs expliquent que le rendement optimal d'élimination des substances humiques et d'autres composés aromatiques par coagulation est

obtenu dans des conditions de pH acides. Les valeurs les plus citées sont autour de 5 pour l'aluminium et de 4,5 pour le fer.

Effet des sels (Mn, Fer, Zn) sur l'élimination de la caféine par coagulation-floculation

On a pu réaliser des essais de jar- test à une dose constante de coagulant sur différents échantillons d'eau distillée dopées par 10mg/l de caféine et dans lesquels nous avons ajouté des quantités croissantes de sel métallique allant de 0,1 à 4 mg/l, sans ajustement du pH, tout en gardant un bécher sans ajout de sel comme essai témoin. Notons que la dose de sulfate d'aluminium utilisée (40 mg/l) est la dose optimale déterminée au préalable. Nous avons dopé nos échantillons par les sels suivants : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2 , ZnSO_4 .

La figure 4 permet de visualiser l'effet de ces sels sur l'élimination de la caféine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

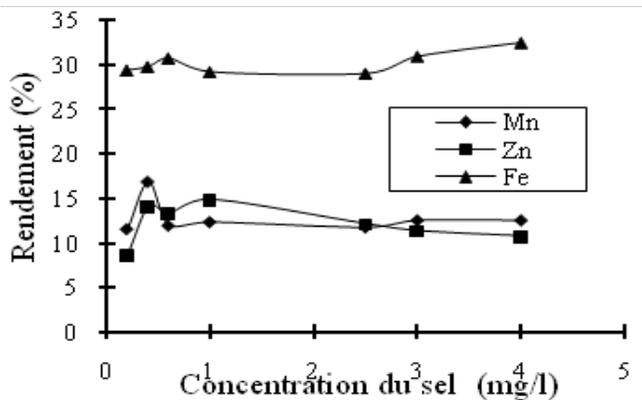


Figure 4 : Effet de la teneur initiale des sels de (Fe, Mn, Zn) sur l'élimination de la caféine. [caf]=10mg/l, dose optimale du coagulant=40mg/l.

A travers les résultats obtenus (Figure 4), nous pouvons observer que la coagulation-floculation réalisée par le sulfate d'aluminium en eau distillée, enrichie par des teneurs variables en sels métalliques, aboutit globalement à une augmentation appréciable des rendements d'élimination de la caféine et atteint un rendement maximal à des teneurs faible en sels métalliques.

Les résultats des essais illustrés sur la figure 4, montrent une augmentation du rendement jusqu'à un optimum puis ce rendement diminue et se stabilise vers la

fin de l'essai. Le pH optimal correspondant à l'ajout de sels sulfatés et chlorurés est entre 4,34 et 3, 5 dans le cas du composé organique azoté testé (la caféine).

Les rendements obtenus en présence des ions Fe^{+2} sont remarquables par rapport à ceux obtenus avec les ions de Mn^{+2} , Zn^{+2}

La réactivité de la caféine vis-à-vis du coagulant pourrait donc être dépendante non seulement de sa structure chimique, mais aussi des groupements fonctionnels dans cette structure, ainsi donc des interactions des sels métalliques avec les groupements fonctionnels de ces composés plus précisément le sulfate ferrique qui réagit comme coagulant en augmentant le rendement d'élimination de ce composé testé.

CONCLUSION

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont mené à l'élimination de la caféine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium en absence et en présence des sels métalliques sous forme de $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats obtenus ont permis de conclure que :

Le rendement d'élimination de la caféine par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium dans l'eau distillée est faible. Un mécanisme de complexation avec les formes solubles cationiques ou anioniques de l'aluminium peut se produire selon le pH du milieu.

Les espèces hydrolysées de l'aluminium peuvent en effet être constituées par des floccs comportant un mélange de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe et des formes cationiques $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$

Dans une gamme de pH acide avec un optimum pour un pH égal à 4,5, la caféine testée semble être mieux éliminée.

L'ajout des concentrations en sels métalliques indique une amélioration dans le rendement d'élimination de la caféine plus précisément en présence des ions Fe^{+2} qui est sous forme de sulfate de fer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques. Larhyss Journal, N° 04, pp.153-168.
- BRITTAIN H.G., PRANKERD R.J. (2007), Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology: Critical compilation of pKa values for pharmaceutical substances, Ed. Academic Press, USA, 726p.
- CATHALIFAUD G., AYELE J., MAZET M. (1995). Optimisation of micropollutant removal onto powdered activated carbon during the coagulation-flocculation step, Journal Water SRT –Aqua, Vol.44, N° 2, pp.55-59.
- GUESBAYA N. (1998), Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra.
- HECINI L., ACHOUR S. (2018). Incidence of calcic, sulfates and phosphates salts on the coagulation-floculation of organic compounds by aluminium sulfate, International Journal of Engineering Research in Africa (JERA), Vol. 34, pp. 59-69.
- HECINI L., ACHOUR S. (2017). Essais et mécanismes de floculation de la phénylalanine et du catéchol en présence du sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, N°29, pp. 341-354.
- HUYGHE A. (2014), Bien faits et limites de la consommation de la caféine, Thèse de docteur en pharmacie, Université de Lille 2, France.
- JULIEN F., GUEROUX B., MAZET M. (1994). Comparaison de l'élimination de molécules organiques par coagulation-floculation et par adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique préformés, Water Research, Vol.28, N°12, pp.2567-2574.
- KIM S.H., MOON B.H., LEE H.I. (2001). Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation. Microchemical Journal., N°68, pp.197-203.
- LEFEBVRE E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la préoxydation. Thèse de Doctorat d'Université, Poitiers, France.
- LEFEBVRE, E., CROUE, J.P. (1995). Modification de la matière organique lors des traitements conventionnels de potabilisation, Revue des Sciences de l'Eau, N°8, pp.463-479.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1990). Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Water Research, Vol.24, N°5, pp. 591-606.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, Paris.

- MOHAPATRA B., HARRIS N., NORDIN R., MAZUMDER A. (2006). Purification and characterization of a novel caffeine oxidase from *Alcaligenes* species, *Journal of Biotechnology*, Vol.125, pp. 319–327.
- 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.
- RAKOTONAVIRO E., TONDRE C., BOTTERO J.Y, MALLEVIALLE J. (1989), Complexation de l'aluminium(III) polymérisé et hydrolysé par les ions salicylates, *Water Research*, Vol.23, N°9, pp.1137-1145.
- REZEG, A., ACHOUR, S. (2005). Elimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *Larhyss Journal*, N°4, pp. 141-152.
- SEMMENS M.J. (1979). Organics removal by coagulation: A review and Research needs, *Journal American Water. Works. Association*, Vol.71, N°10, pp.588-603.
- THEBAULT P. (1978). Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface : Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de Docteur ingénieur. I.N.P.L., Nancy, France.
- WHITEHOUSE J.D. (1967). A study of the removal of pesticides from water, Thesis of University of Kentucky, Lexington, U.S.A