



EFFET DE LA COAGULATION-FLOCCULATION / POST-CHLORATION SUR LA REACTIVITE DE L'ACIDE PYROMELLITIQUE ET L'ACIDE SALICYLIQUE EN EAU DISTILLEE

KHELILI H., ACHOUR S.

Laboratoire en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS)
Faculté des Sciences et de Technologie, Université de Biskra.

khelili.hinda@yahoo.fr

RESUME

L'objectif de la présente étude est de mettre en évidence la réactivité de composés organiques simples tels que l'acide pyromellitique et l'acide salicylique vis-à-vis du chlore d'une part et d'autre part du sulfate d'aluminium. Il s'agit également de tester l'incidence d'un traitement combiné floculation/chloration sur l'élimination de ces composés organiques. Les résultats concernant les essais de coagulation-floculation de l'acide salicylique et de l'acide pyromellitique par le sulfate d'aluminium en eau distillée ont mis en évidence que leur élimination à un pH =7 est effectuée avec des rendements variables selon la structure du composé organique. Elle a montré également la complexité des mécanismes mis en jeu et leur étroite dépendance de la nature et du nombre de groupements acides substituant le cycle aromatique. La formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu et favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH⁻ à la surface de cet hydroxyde.

Les essais expérimentaux de chloration ont mis en évidence des potentiels de consommation en chlore appréciables.

Lorsque les solutions des acides organiques ont subi une coagulation-floculation suivie d'une post-chloration, les produits formés seraient, selon le dosage du chlore, en grande partie, des structures complexes de structure aromatique et absorberait encore dans l'UV.

Mots clés : Acide pyromellitique, acide salicylique, chlore, sulfate d'aluminium, combinaison floculation-chloration.

ABSTRACT

The objective of this study is to demonstrate the reactivity of simple organic compounds such as pyromellitic acid and salicylic acid towards chlorine on the one hand and the other hand of aluminium sulphate. It is also to test the impact of a combined treatment flocculation / chlorination on the removal of these organic compounds. The results of the coagulation-flocculation trials of salicylic acid and pyromellitic acid with aluminum sulfate in distilled water showed that their removal to a pH = 7 is performed with variable yields according to the organic compound structure. It also showed the complexity of the mechanisms involved and their close dependence on the nature and number of acid groups substituting the aromatic ring. Formation in significant amounts of aluminum hydroxide may be made and then promote a physical adsorption phenomenon or a ligand exchange with the OH⁻ ions to the surface of this hydroxide.

Experimental chlorination tests highlighted that chlorine consumption potentials are significant.

When the solutions of the organic acids may have undergone a coagulation-flocculation followed by a post-chlorination, the products formed are, according to the dosage of chlorine, largely, complex aromatic structures and still absorb in the UV.

Keywords: Pyromellitic acid, salicylic acid, chlorine, aluminum sulphate, combination flocculation-chlorination, chlorine, aluminum sulphate.

INTRODUCTION

Parmi les différentes phases de traitement d'une eau à potabiliser, l'étape de coagulation-floculation, en utilisant des sels d'aluminium ou de fer, est la plus importante et conditionne le reste du traitement. Ses objectifs sont doubles, l'élimination des matières en suspension et la réduction des matières organiques (Lefebvre, 1990 ; Bottero et Lartigues, 1992).

En effet, la floculation peut être particulièrement efficace vis-à-vis de l'abattement de la charge organique d'une eau à condition d'optimiser son déroulement. Divers travaux ont ainsi été réalisés dans le but de mieux comprendre les mécanismes pouvant intervenir au cours de l'élimination de composés organiques par l'aluminium ou le fer (Black et al, 1963 ; Lefebvre, 1990 ; Jeckel, 1986 ; Rezeg et Achour, 2005 ; Achour et Guesbaya, 2006 ; Hecini et Achour, 2008 ; Bacha et Achour, 2015). La majorité des travaux s'orientent vers l'étude des mécanismes d'interactions entre les espèces hydrolysées du coagulant et les structures chimiques des composés organiques.

Par ailleurs, la chloration reste un des procédés les plus utilisés pour assurer la désinfection des eaux de consommation et qui est basée sur le pouvoir oxydant

du chlore. L'ajout du chlore dans une eau qui contient de la matière organique augmente cependant la demande en chlore et aboutit à la formation de nombreux sous-produits en majorité organohalogénés et suspectés d'être mutagènes et cancérogènes (Morris et al, 1992 ; Le Curieux et al, 1996). Quelques études se sont ainsi intéressées d'étudier l'impact des traitements combinés de la chloration et de la coagulation-floculation sur la matière humique (Babcock et Singer, 1979 ; Lefebvre, 1990 ; Achour et Afoufou, 2001).

Afin de mieux cerner les mécanismes d'interactions des réactifs de traitement, les études ont été le plus souvent réalisées sur des molécules organiques simples dont la structure chimique se rapproche de la structure de base des substances humiques (Rahni, 1994 ; Lefebvre et Legube, 1993 ; Merlet, 1986, Achour et Guergazi, 2002 ; Achour et Guesbaya, 2005 ; Khelili et Achour, 2011).

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'examiner le comportement de deux acides aromatiques, l'acide salicylique et l'acide pyromellitique au cours des procédés de traitement de chloration par l'hypochlorite de sodium et de coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium.

Les essais réalisés en laboratoire sont consacrés dans une première étape à l'étude de la réactivité de composés organiques acides aromatiques en présence du sulfate d'aluminium puis du chlore, chacun des réactifs étant considéré séparément. Des essais combinant les deux procédés sont également considérés.

MATERIEL ET METHODES

Solutions et réactifs utilisés

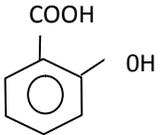
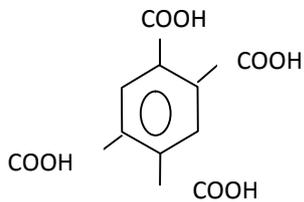
Toutes les expériences de coagulation- floculation ont été conduites sur des solutions préparées par dissolution de composés organiques (Acide salicylique, Acide pyromellitique) dans l'eau distillée.

- Durant la période de nos essais, nous avons utilisé de l'eau distillée qui possède une conductivité variant entre 11 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et 12 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et un pH compris entre 4.92 et 5.

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise de 100 mg/l pour chaque composé que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin de préparer des solutions étalons et d'autre part les solutions synthétiques lors des essais. L'introduction de tampon phosphate (ou autre) a été volontairement évitée afin de ne pas provoquer de réaction secondaire avec le coagulant lors de l'ajustement du pH. Des solutions ont été alors utilisées pour acidifier ou basifier le milieu tel que l'acide chlorhydrique (HCl) 0,1 N et la soude (NaOH) 1 N.

• Nous avons testé lors de notre étude deux types de composés organiques, représentés par l'acide salicylique et l'acide pyromellitique, et qui contiennent dans leur structure chimique des fonctions hydroxylées et carboxylées. Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé des produits commercialisés par Aldrich. Le tableau 1 présente quelques caractéristiques de ces composés.

Tableau 1 : Caractéristiques des composés organiques étudiés

Composé organique	Structure chimique	Masse molaire (g)
Acide Salicylique	 <p>$pK_1 = 2,98$; $pK_2 = 13,6$</p>	Masse molaire=138,12
Acide pyromellitique	 <p>$pK_1 = 5,8$; $pK_2 = 4,5$ $pK_3 = 2,8$; $pK_4 = 1,8$</p>	Masse molaire=254,15

- Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique : $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ et pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.
- Durant nos essais de chloration, les solutions en chlore sont utilisées sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO (eau de javel) concentrée que l'on dilue dans l'eau distillée et dont la teneur en chlore actif est dosée avant chaque série d'essais. Avant toute utilisation, le pH de la solution en chlore est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 8 par l'addition d'acide chlorhydrique concentré. La teneur en chlore actif en g/l est régulièrement vérifiée par la méthode iodométrique (Rodier, 2005) à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$) N/10 pour les solutions concentrées en chlore et N/100 et N/1000 pour les faibles concentrations en chlore.

Dosage des composés organiques

L'évolution de l'aromaticité de la structure chimique des composés organiques (Acide salicylique, Acide pyromellitique) est suivie par la mesure de l'absorbance en ultra-violet dans les différents milieux de dilution. Ces mesures sont réalisées par un spectrophotomètre de type OPTIZEN 2120 UV/Visible à une longueur d'onde égale à 295 nm pour l'acide salicylique, et 220 nm pour l'acide pyromellitique. Pour tracer les courbes d'étalonnage des composés organiques, nous avons déterminé les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons. La figure 1 représente les courbes d'étalonnage de l'acide salicylique et l'acide pyromellitique en eau distillée.

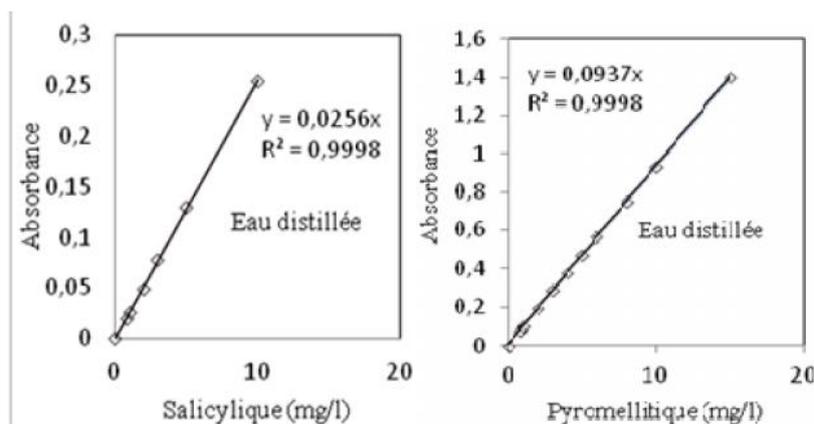


Figure 1 : Courbes d'étalonnage de l'acide salicylique et l'acide pyromellitique en eau distillée

Dosage du chlore résiduel

Le chlore résiduel est dosé par la méthode iodométrique qui permet la mesure du chlore sous forme moléculaire Cl_2 exprimé en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$. Cette méthode implique un pH acide par l'ajout d'acide acétique (Rodier, 2005). Le chlore résiduel est calculé par la relation suivante :

$$\text{Cl}_{2\text{resid}} (\text{mg/l}) = \frac{N_1 V_1}{V_2} \times 35,5 \times 10^3$$

N_1 : Normalité de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

V_1 : Volume de thiosulfate de sodium versé en ml.

V_2 : volume de prise d'essais (10ml).

Description des essais

Description des essais de Jar Test

Les essais de jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (Flocculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr/min. Cet appareil permet d'agiter simultanément les solutions contenues dans une série de béchers de 500 ml. Les solutions enrichies en composés organiques et en réactif 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 tableau 2 récapitule les conditions expérimentales adoptées au cours des essais.

Description des essais de chloration

Nos essais sont réalisés sur des solutions synthétiques dopées par l'acide salicylique, et l'acide pyromellitique ($C_0 = 5\text{mg/l}$) pour déterminer les demandes en chlore des acides organiques testés pour des temps de contact d'une heure et 24 heures.

Les consommations en chlore sont déduites de la différence entre le chlore introduit et le chlore résiduel mesuré.

Le tableau 2 récapitule les conditions expérimentales adoptées au cours des essais de coagulation-floculation et chloration.

Tableau 2 : Conditions expérimentales des essais de coagulation-floculation et chloration en eau distillée.

Paramètres	Acide Salicylique	Acide Pyromellitique
Concentration initiale C_0 (mg/l)	5	5
Dose de coagulant (mg/l)	0 à 500	0 à 180
pH initial	7	7
Dose de chlore (mg/l)	0 à 20	0 à 20
Temps de chloration	1h et 24 h	1h et 24 h

RESULTATS ET DISCUSSION

Elimination des acides organiques par le sulfate d'aluminium seul en eau distillée

Les essais de coagulation-floculation sont conduits sur des solutions synthétiques correspondant à une concentration constante des composés organiques (5 mg/l) en eau distillée à pH =7. Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions, Ceci, dans le but de mettre en évidence l'effet du taux de coagulant sur le pourcentage d'élimination (Figures 2 et 3).

Au cours de cette étape, nous pouvons constater que le rendement d'élimination de l'acide organique s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant jusqu'à une valeur optimale de coagulant, à partir de la quelle le rendement reste constant.

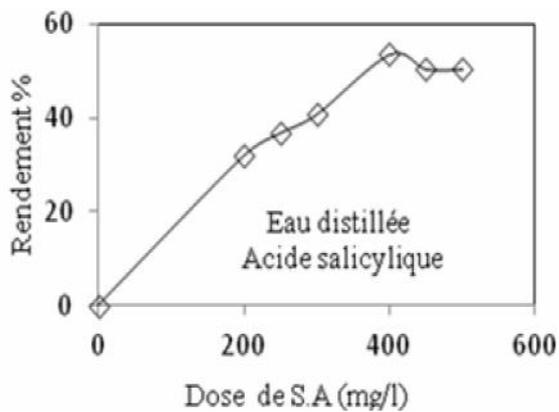


Figure 2 : Evolution des rendements d'élimination d'acide salicylique ($C_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose du coagulant en eau distillée, pH=7 .

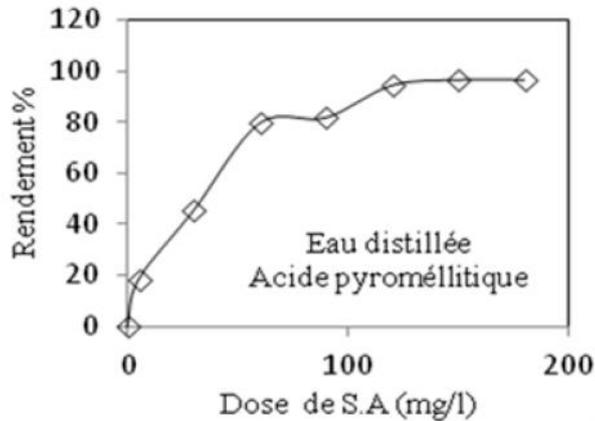


Figure 3 : Evolution des rendements d'élimination de l'acide pyromellitique ($C_0 = 5\text{mg/l}$) en fonction de la dose du coagulant en eau distillée, $\text{pH}=7$.

Le tableau 3 permet de récapituler l'ensemble des résultats en utilisant le sulfate d'aluminium seul. Les rendements maxima et les doses optimales de coagulant pour une concentration constante des deux composés organiques y sont présentés.

Tableau 3: Résultats optima des essais de coagulation-floculation des acides salicylique et pyromellitique en eau distillée.

Paramètres	Acide pyromellitique	Acide Salicylique
Concentration initiale (mg/l)	5	5
Dose optimale de coagulant (mg/l)	150	400
Rendement %	96,77	53 ,60
pH initial	7	7
Al résiduel (mg/l)	0,00	0,01

Au vu des résultats de la figure 2, il semble évident que l'élimination de l'acide salicylique et de l'acide pyromellitique à un $\text{pH} = 7$ est effectuée avec des rendements variables selon la structure de l'acide organique.

Nous pouvons ainsi constater que globalement deux zones sont à distinguer : Une première zone où le rendement augmente significativement jusqu'à une valeur correspondant à l'optimum de l'élimination de l'acide et une seconde zone où le rendement de l'acide salicylique se stabilise même en présence d'un excès de coagulant.

Ceci peut être facilement comparé avec les résultats d'élimination de substances humiques (SH) par des doses croissantes de sulfate d'aluminium (Achour et Guesbaya, 2006).

Par ailleurs, nous pouvons globalement constater que le rendement d'élimination de l'acide salicylique et l'acide pyromellitique s'améliore avec l'augmentation de la dose de coagulant. Ce qui a pu également être vérifié au cours de l'étude menée par Harrat (2013) sur la coagulation de SH.

• Cas de l'acide salicylique

Pour un pH non ajusté dans le cas où les deux groupements acide sont en ortho mais sont différents (cas de l'acide salicylique), le rendement d'élimination est moyen, indépendamment de la dose du coagulant. Ce résultat est confirmé par les travaux de Semmens et Ayers (1985) sur la floculation de l'acide salicylique dissous dans des eaux synthétiques et de rivière. 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.

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 de l'acide salicylique dans nos conditions expérimentales. Ceci, contrairement à des composés aromatiques avec une seule fonction tel que le phénol ou 2 fonctions non contiguës tel le résorcinol (Achour et Guesbaya, 2005) à cause probablement de l'instabilité du complexe formé (Lefebvre, 1990).

Divers travaux (Semmens et Ayers, 1985 ; Rahni, 1994 ; Rezeg et Achour, 2005) indiquent que l'élimination des molécules organiques dépend de la structure du composé et de la nature du coagulant et que la meilleure élimination se situerait globalement dans une gamme de pH entre 5 et 7.

Selon Rahni (1994), le pH optimal d'élimination de l'acide salicylique par le sulfate d'aluminium est situé entre 6,5 et 7,5 quelque soit la dose de coagulant.

Le pH du milieu pourrait influencer directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels des composés organiques simples et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal (Hecini et Achour, 2010).

Dans le cadre de nos essais, le pH est de 7 pour l'eau distillée. Compte tenu de la présence prépondérante des espèces hydrolysées de l'aluminium insolubles, c'est-à-dire $Al(OH)_3$ à ces pH, les réactions mises en jeu sont probablement celles entre le composé organique et la surface du précipité amorphe de l'aluminium. A ce pH, l'élimination de l'acide salicylique croît pour des doses de coagulant croissantes. Selon Lefebvre (1990) et Rahni (1994), l'élimination de l'acide salicylique pourrait également être toutefois réalisée après précipitation d'un complexe formé entre l'aluminium et la fonction COOH de l'acide salicylique.

• Cas de l'acide pyromellitique

L'évolution de l'élimination de l'acide pyromellitique par le sulfate d'aluminium en eau distillée apparaît sur la figure 3. D'après Lefebvre (1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH) contigus sur ce dernier composé semble lui conférer un comportement semblable aux substances humiques.

L'évolution du rendement d'élimination sur la figure 3 a présenté des caractéristiques assez différentes de celles de l'évolution de l'acide salicylique vis-à-vis du traitement de floculation par le sulfate d'aluminium. En particulier, le rendement d'élimination s'est avéré nettement supérieur à celui de l'acide salicylique et la demande en coagulant nécessaire à l'optimum d'élimination de l'acide pyromellitique est moins importante au pH testé (pH = 7). Il est possible que la plus faible masse moléculaire de l'acide salicylique soit la raison pour laquelle la sollicitation en coagulant est importante. Cette hypothèse est confirmée par Lefebvre (1990) qui a mentionné que la coagulation par complexation entre espèces solubles pour conduire à une précipitation ne peut être effective que si la masse molaire des complexes formés est suffisamment importante.

Par ailleurs, nous pouvons constater que l'évolution des rendements d'élimination est plus affectée par le dosage du coagulant dans le cas de l'acide pyromellitique.

Une étude antérieure (Khelili et Achour, 2011) avait par ailleurs déjà montré que l'élimination de l'acide pyromellitique, dans des conditions expérimentales similaires, pouvait atteindre un rendement de 98,06%. De même, il avait été montré que les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de l'optimum étaient beaucoup plus importantes à pH = 7.

L'élimination de l'acide pyromellitique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes hydrolysées de l'aluminium en présence à pH égal à 7. A ce pH, ces espèces hydrolysées 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 $\text{Al}(\text{OH})^+$. Par ailleurs, nous avons pu observer que les pKa des quatre fonctions carboxyliques de l'acide pyromellitique sont inférieurs à pH=7(Cf Tableau 1)) et donc toutes les fonctions seront dissociées. Ajoutons également que, dans nos conditions expérimentales (pH=7), les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulles. Par conséquent, cela est en faveur de la formation de produits organo-aluminiques insolubles par des mécanismes de complexation avec les formes cationiques du coagulant ou des réactions en surface avec les précipités amorphes d'hydroxyde d'aluminium.

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyromellitique à pH= 7 par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium pourrait s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble

entre les monomères ou les polymères métalliques insolubles ou même solubles cationiques et la matière organique. Ce mécanisme de surface consisterait essentiellement en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floc, le mécanisme prédominant serait une adsorption spécifique.

Détermination des demandes en chlore par les acides organiques testés en eau distillée

Le tableau 4 présente les résultats obtenus pour la détermination de la demande en chlore des 2 acides organiques testés ($C_0 = 5\text{mg/l}$) dans l'eau distillée après 1 heure et 24 heures de temps de contact.

La consommation en chlore après 1 heure permet de simuler la demande en chlore dans un procédé de désinfection classique dans une station de traitement. La demande en chlore évaluée après 24 heures représente la consommation maximale en chlore ou encore potentiel de consommation en chlore de chaque acide dissous dans l'eau distillée. Dans ce cas, le temps de chloration est fixé à 24 heures dans le but de satisfaire au maximum la demande en chlore et pour que la réaction soit globalement achevée. Le pH des solutions étudiées est égal à 7. Dans le tableau 4, ces demandes en chlore sont exprimées en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$. Il est possible aussi d'exprimer les potentiels de consommation en chlore par un rapport molaire (r_{Cl_2}) exprimé par le rapport :

$r_{\text{Cl}_2} = \text{Nombre de moles de chlore consommé} / \text{Concentration molaire du composé}$ afin de faciliter la comparaison des potentiels des différents composés organiques. Le tableau 4 présente les valeurs des rapports molaires de chlore consommé r_{Cl_2} pour un temps de 24 heures.

Les valeurs d'absorbance en UV correspondent aux valeurs finales après chloration.

Tableau 4 : Demandes en chlore des acides organiques testés dans l'eau distillée ; $C_0 = 5\text{mg/l}$; Dose $\text{Cl}_2 = 20\text{mg/l}$; $t=1\text{h}$; 24h

Paramètres		Eau distillée (pH = 7) ; Cond = 11 – 12 $\mu\text{S/cm}$				
		Demandes en chlore (mg Cl_2/l)		Abs UV		r Cl_2 (moles Cl_2/mole Comp.Org)
		t =1h	t=24h	t = 1h	t =24h	t =24 h
Composés organiques						
Acide salicylique = 295 nm		9,35	13,25	0,132	0,099	5,16
Acide pyromellitique = 220 nm		7,57	11,12	0,403	0,401	7,96

D'après ces résultats, nous pouvons constater que les demandes en chlore sont moyennement importantes aussi bien après 1 heure de temps de chloration que 24 heures quelque soit la structure chimique du composé organique dans l'eau distillée.

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau précédent (Tableau 4) montrent clairement que les composés testés (acides salicylique et pyromellitique) ont des potentiels de consommation en chlore assez importants et indiquent ainsi une réactivité appréciable vis-à-vis du chlore en eau distillée. Signalons également que les composés que nous avons testés semblent avoir une réactivité intermédiaire entre celle des composés phénoliques très consommateurs de chlore tels que le phénol, le phloroglucinol et le résorcinol et les composés organiques très peu réactifs tels que les composés organiques aliphatiques. Les travaux précédents (De Laet et al ,1982 ; Doré, 1989 ; Achour et Guergazi, 2002) indiquent ainsi des potentiels de consommation de l'ordre de 7 à 10 moles de Chlore consommé pour des composés aromatiques tels que le phénol, le résorcinol et l'aniline

La réactivité du cycle benzénique pourra être augmentée ou diminuée selon la nature des groupements chimiques substituant le cycle. Ainsi, le groupement hydroxyle OH est connu comme étant fortement activant alors que le groupement carboxyle COOH est beaucoup moins activant (Merlet, 1986). Ceci expliquerait les différences de réactivité observées entre l'acide salicylique et l'acide pyromellitique et qui diffèrent par la nature (COOH et/ou OH), le

nombre (2 à 4 substituants) et la position des groupements substituants (ortho, para, méta).

La différence de réactivité entre ces acides organiques peut s'expliquer aussi par les valeurs des pK des différentes fonctions acides (OH et COOH) qui varient dans une large gamme. A pH = 7 ou voisin de 7, les fonctions COOH sont dissociées alors que les fonctions OH ne le sont pas, ce qui confère aux composés une ionisation variable de la structure du composé et donc une réactivité différente en présence du chlore.

Ces composés qui sont polysubstitués et possèdent à la fois des fonctions OH et COOH peuvent mieux décrire le comportement des substances humiques dans les eaux naturelles. Rappelons que les substances humiques sont des composés polymérisés possédant des structures aromatiques avec des fonctions OH et COOH qui leur confèrent de nombreuses propriétés et une réactivité importante (Thurman, 1985 ; Croué, 1987 ; Achour et Guergazi, 2002).

Le suivi des absorbances UV et leur faible variation entre 1 h et 24 h peut également montrer que la dégradation de l'aromaticité des composés organiques considérés par chloration est peu importante. La chloration de l'acide pyromellitique et de l'acide salicylique semble aboutir à des sous-produits variables qui pourraient être essentiellement des composés organochlorés aromatiques formés dans la première étape de la chloration.

Effet de la coagulation-floculation sur la post-chloration des acides organiques testés.

Afin d'observer l'effet de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sur le comportement de l'acide salicylique et de l'acide pyromellitique en présence du chlore, nous avons réalisé des essais de coagulation-floculation de chacun des deux acides (5mg/l) en utilisant des doses optimales de coagulant. Les solutions ainsi traitées ont ensuite été chlorées par des doses croissantes de chlore allant jusqu'à 20mg/l.

En eau distillée, les figures 4 et 5 montrent l'évolution des consommations en chlore pour respectivement l'acide salicylique et l'acide pyromellitique.

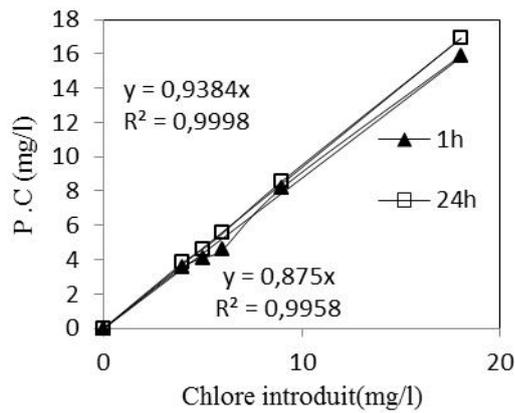


Figure 4 : Evolution des consommations en chlore par l'acide salicylique après coagulation en eau distillée, dose de coagulant=400mg/l, pH= 7.

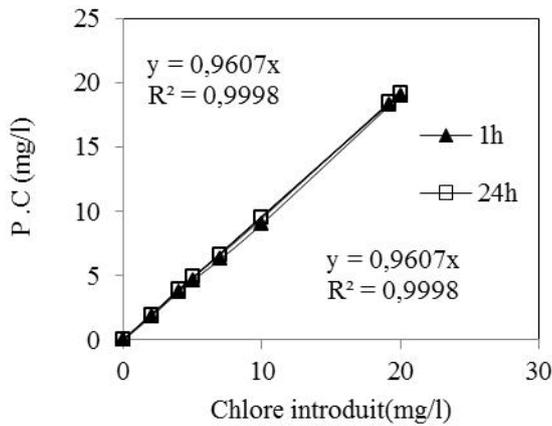


Figure 5 : Evolution des consommations en chlore par l'acide pyromellitique après coagulation en eau distillée, dose de coagulant=150mg/l, pH= 7.

- Les résultats obtenus montrent l'effet de l'introduction de doses croissantes de chlore dans l'eau distillée dopées par l'acide salicylique et l'acide pyromellitique et floculées auparavant par une dose optimale de floculant. Compte tenu du fait que les rendements d'élimination de l'acide salicylique sont assez moyens en eau distillée, la postchloration de ces solutions mène à une consommation en chlore importante, et qui augmente avec la dose de chlore introduite. De plus, cette consommation semble continuer à augmenter dans le temps indiquant que les sous-produits formés pourraient être encore très réactifs.

- L'allure des courbes de l'évolution du rapport des absorbances UV finale sur UV initiale (Figure 6) peut nous permettre de supposer que, pour les faibles

taux de chloration, la chloration mène à une dégradation de l'aromaticité et donc à la formation de composés non aromatiques. Ces composés pourraient être des trihalométhanes. Pour de forts taux de chlore, l'aromaticité ne subirait plus de variation et on assiste à une stabilisation.

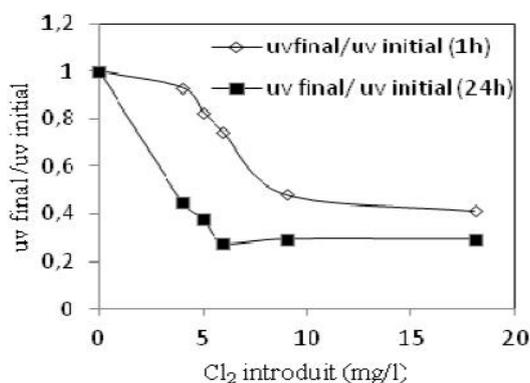


Figure 6 : Absorbance UV finale/Absorbance UV initiale de l'acide salicylique dans la combinaison coagulation-chloration en eau distillée pour 1h et 24 h (pH = 7)

- Ceci conforte l'idée que la coagulation-floculation pourrait peu éliminer l'acide salicylique mais plutôt aboutir à une complexation du composé avec l'aluminium. Les produits formés seraient, selon le dosage du chlore, des composés de type halométhanes mais en grande partie, des structures complexes de structure aromatique et absorberaient encore dans l'UV. En effet, selon Stumm et Morgan (1962) et Rahni (1994), la formation d'un complexe Acide salicylique/Al est possible et il peut même y avoir un déplacement du maximum de l'absorbance UV vers des valeurs plus grandes.
- Signalons cependant qu'une préchloration pratiquée avant coagulation-floculation aboutirait à des résultats sensiblement différents. Dans ce cas, les oxydants (chlore, dioxyde de chlore, ozone) inhibent significativement la coagulation-floculation des matières organiques (Lefebvre, 1990 ; Lefebvre et Legube, 1991). Toutefois, l'utilisation du permanganate en préoxydation permet de baisser sensiblement la consommation finale en chlore de l'eau lors de la post-chloration. Le remplacement du chlore par le permanganate peut donc représenter une des solutions limitant la formation des composés organohalogénés potentiellement toxiques (Afoufou et Achour, 2002).

CONCLUSION

L'objectif de notre travail a été d'apprécier le comportement de deux composés organiques aromatiques, l'acide salicylique et l'acide pyromellitique, au cours

des procédés de coagulation-floculation, la chloration et leur combinaison. Les essais expérimentaux ont été réalisés dans l'eau distillée à pH neutre.

Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'élimination de l'acide salicylique par le sulfate d'aluminium à ce pH =7 est effectuée avec des rendements assez moyens et plus faibles que ceux de l'acide pyromellitique.

Compte tenu de la présence prépondérante des espèces hydrolysées de l'aluminium insolubles, les réactions mises en jeu sont probablement celles entre le composé organique et la surface du précipité amorphe de l'aluminium. Nos résultats ont par ailleurs confirmé que les composés présentant deux fonctions acides en position ortho, comme c'est le cas de l'acide salicylique ou l'acide pyromellitique seraient mieux éliminés que des composés aromatiques tels que le phénol ou le résorcinol.

La détermination des demandes en chlore maximales (potentiels de consommation en chlore) a abouti à des valeurs assez importantes mais intermédiaires entre les demandes en chlore par des composés très réactifs tels que les phénols et des composés inertes comme la plupart des composés aliphatiques. Les valeurs des absorbances UV ont montré également que la chloration pouvait aboutir à des sous-produits qui pourraient être essentiellement des composés organochlorés aromatiques.

Lorsque les solutions d'acide salicylique subissent un traitement combiné floculation/ Post chloration, les consommations en chlore finale restent importantes. Ceci permet de supposer que le sulfate d'aluminium pourrait préalablement complexer les acides organiques en composés suffisamment réactifs en présence du chlore. La post-chloration aboutirait ainsi majoritairement, selon le dosage du chlore, à des composés à structures aromatiques complexes qui absorberaient encore dans l'UV.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S. AFOUFOU F. (2001). Effet de la préchloration sur l'élimination des substances humiques par floculation, Courrier du savoir, N°1, 3-8.
- ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, Rev. Sci. Eau, Vo.15, N°3, 649-668.
- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, N°4,153-168.
- ACHOUR S., GUESBAYA N. (2006) ; Essais de floculation de substances humiques en milieu aqueux minéralisés, Larhyss Journal, N°5,171-178.
- AFOUFOU F., ACHOUR S. (2002), Effet de la préoxydation au permanganate de potassium sur l'élimination des substances humiques par floculation, Courrier du Savoir, N°2, 41-46.

- BABCOCK D.B., SINGER P.C. (1979). Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *J. Am. Water. Works. Ass.*, Vo.71, Issue 3, 149-152.
- BACHA N., ACHOUR S. (2015). Influence de paramètres réactionnels sur la stœchiométrie sulfate d'aluminium/matière organique naturelle en eau distillée, *Larhyss Journal*, N°21, 141-148.
- BLACK A.P., SINGLEY J.E., WHITTLE G.P., MAULIDING J.S. (1963). Stoichiometry of coagulation of color causing organic compounds with ferric sulfate, *J. Am. Water. Works.*, Vol.55, Issue 10, 1347-1366.
- BOTTERO J.Y., LARTIGES B. (1992). Séparation liquide-solide par coagulation-floculation : les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation, structure et densité des floccs, *Mines et carrières-Industrie minière-Les Techniques*, N°10, 37-43.
- CROUE J.P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.
- DE LAAT J., MERLET N., DORE M. (1982). Chloration de composés organiques : Demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation de trihalométhanes, *Wat. Res.*, Vol.16, 1437-1450.
- DORE M. (1989). Chimie des oxydants-Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris, France.
- HARRAT N. (2013). Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface, Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- HECINI L., ACHOUR S. (2008). Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *Larhyss journal*, N°7, 47-57.
- HECINI L., ACHOUR S. (2010). Elimination du pyrogallol et du phloroglucinol par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation, *LARHYSS Journal*, N°8, 139-152.
- JECKEL M. (1986). Interactions of humic acids and aluminum salts in flocculation process, *Wat. Res.*, VO.20, 1535-1542.
- KHELILI H., ACHOUR S. (2011). Efficacité du sulfate d'aluminium et du charbon actif face à des polluants organiques aromatiques, *LARHYSS Journal*, N°9, 99-110.
- 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, *Rev. Sci. Eau*, Vol.9, N°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, France
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1991). Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique, *Rev. Sci. Eau.*, Vol.4, 499-520.

- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1993). Coagulation-floculation par le chlorure ferrique de quelques acides et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, Vo.27, N°3, 433-447
- MERLET N. (1986). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Doctorat Es-Sciences Physiques, Université de Poitiers, France.
- 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.
- REZEG A., ACHOUR S. (2005). Elimination d'acides organiques aromatiques par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, *LARHYSS Journal*, N°4, 141-152
- RODIER J. (2005). L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, 9^{ème} Edition, Paris, France.
- SEMMENS M.J., AYERS K. (1985). Removal by coagulation of trace organics from Mississippi River, *J. Am. Water Works Ass.*, Vol.77, Issue 5, 79-84.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1962). Chemical aspects of coagulation, *J. Am. Water Works Ass.*, Vol.54, Issue 8, 971-994
- THURMAN E. M., (1985). Developments in biogeochemistry: Organic geochemistry of natural waters, Ed. by NIJHOFF M., Dr W. JUNK Publishers, DORDRECHT.