

Essais de floculation des acides organiques en eau distillée

II.1. Introduction

Au cours de cette première étape de l'étude expérimentale, notre objectif est d'observer et d'interpréter les types d'interactions entre le sulfate d'aluminium et les composés organiques testés (pyrogallol, phloroglucinol, acides salicylique, gallique et pyroméllitique). Les essais sont tous réalisés en eau distillée et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du composé organique et le pH des solutions. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

II.2. Influence de la dose de coagulant

II.2.1. Résultats

Les essais de coagulation-flocculation sont conduits sur des solutions synthétiques de composés organiques cités précédemment et dissous à raison de 5 mg/l en eau distillée (pH non ajusté). Des doses croissantes de sulfate d'aluminium sont introduites dans les différentes solutions.

Notons que de nombreux essais préliminaires ont été nécessaires afin de pouvoir fixer la gamme des doses de coagulant adoptées pour chaque composé organique testé.

Le tableau 3 en annexe et la figure 8 présentent les résultats définitifs obtenus. Ils montrent que les rendements d'élimination des composés organiques évoluent différemment selon la structure chimique de ces composés. De plus, l'effet de la dose de coagulant introduite est variable d'un composé à l'autre.

II.2.2. Discussion des résultats

Au vu des résultats présentés, il semble possible de distinguer deux catégories de comportements des composés organiques vis à vis du coagulant. La première catégorie inclue les composés tels que le phloroglucinol, l'acide pyroméllitique et l'acide salicylique qui sont faiblement éliminés par coagulation-flocculation, au pH de nos essais. Les rendements maxima obtenus sont de l'ordre de 6 à 22 %.

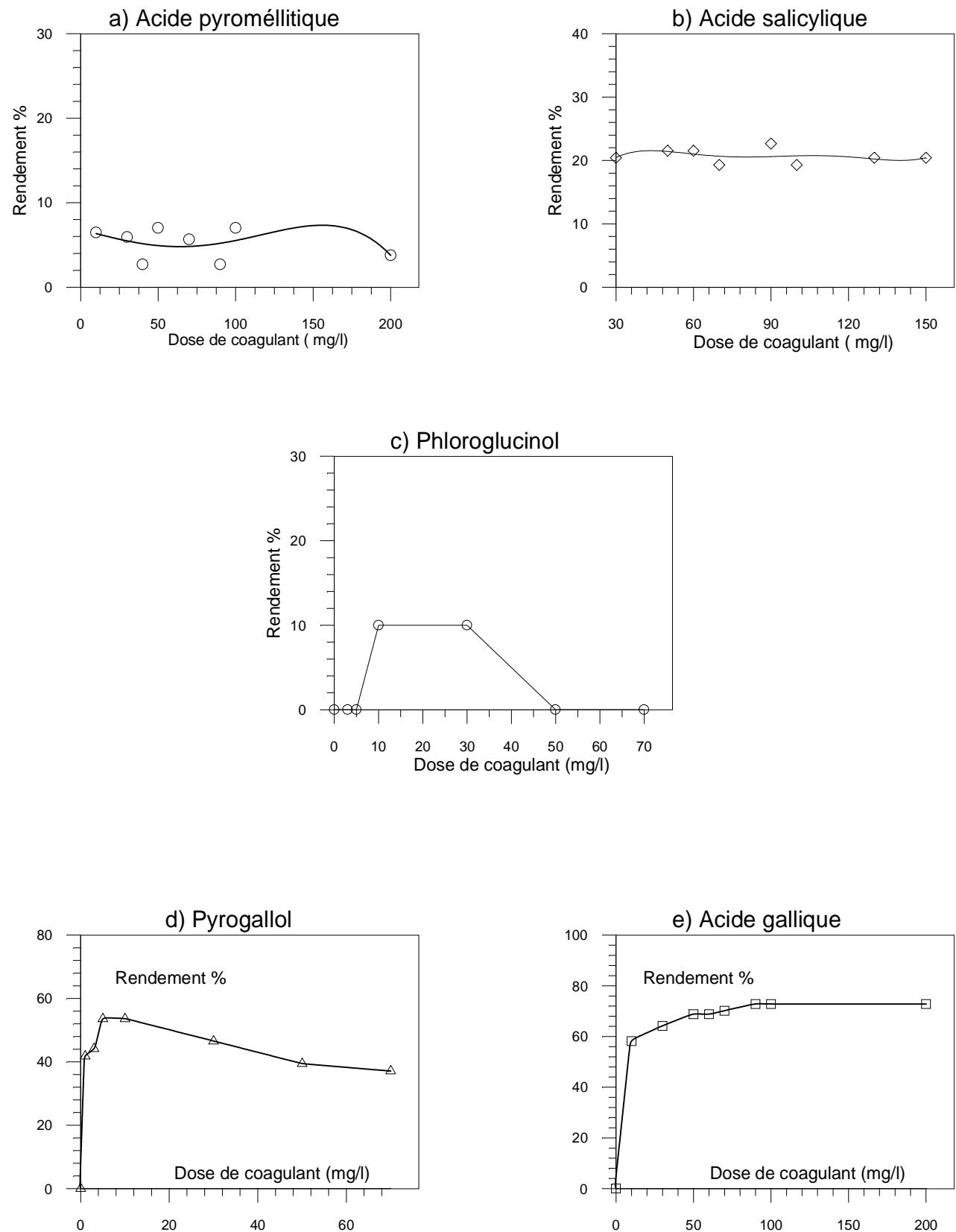


Figure 8 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination d'acides organiques (5mg/l)

La deuxième catégorie se rapporte aux composés du type acide gallique et pyrogallol et qui sont bien éliminés dans les conditions de nos essais. A l'optimum, l'élimination de l'acide gallique atteint 72,78% alors que celle du pyrogallol atteint 53,58%. Par ailleurs, nous pouvons constater que l'évolution des rendements d'élimination sont plus au moins affectés par le dosage du coagulant. Ainsi, les acides salicylique et pyroméllitique sont peu affectés par la variation de la dose de coagulant. Pour le phloroglucinol, un léger optimum est observé pour des doses de coagulant entre 10 et 30 mg/l.

Dans le cas des composés bien éliminés (acide gallique et pyrogallol), un optimum d'élimination est observé respectivement pour une dose de 90mg/l et 5 mg/l en sulfate d'aluminium. De plus, il faut remarquer que les rendements d'élimination de l'acide gallique se stabilisent au-delà de l'optimum.

D'après *Lefebvre* (1990), la présence de deux fois deux groupements acides (COOH ou OH) contigus sur ces composés semble leur conférer un comportement semblable aux substances humiques. Par contre et comme attendu (*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. Des travaux antérieurs (*Achour*, 2001 ; *Guesbaya*, 1998) avaient pu également mettre en évidence que le phénol et le résorcinol étaient très peu éliminés quelle que soit la dose de coagulant. Dans le cas où les deux groupements acides sont en ortho mais sont différents (cas de l'acide salicylique), le rendement d'élimination est faible, 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.

Il semblerait également que le pK de la seconde fonction acide puisse jouer un rôle dans l'élimination et ses mécanismes pour des composés du type de l'acide salicylique (*Julien et al*, 1994). Ainsi, selon le degré d'ionisation des groupements fonctionnels et donc du pH du milieu, l'ajout de sels de fer ou d'aluminium aux molécules organiques peut entraîner la formation d'un complexe organique/espèces hydrolysées métalliques (*Rakotonaviro et al*, 1989).

Signalons que cette première phase de l'étude a été réalisée sur des solutions aqueuses à pH non ajusté. Le suivi du pH final (tableau 3 en annexe) montre ainsi qu'il est de l'ordre de 4 à 6 selon le composé et selon le coagulant. De ce fait, les espèces hydrolysées prépondérantes de l'aluminium seraient des complexes solubles cationiques qui pourraient conditionner les

mécanismes de la coagulation-flocculation. La formation des oxo-hydroxydes métalliques solides serait peu favorisée et la part prise par l'adsorption purement physique serait faible aux pH obtenus.

Le pH du milieu influe donc directement à la fois sur la dissociation des groupements fonctionnels acides des acides organiques et la nature des espèces hydrolysées prédominantes du métal. Ainsi, dans le cas de l'acide pyromélilitique, le pH très acide ($pH < 5$) a pu jouer un rôle déterminant et limiter sa réactivité avec le sulfate d'aluminium malgré sa structure chimique (deux fois deux groupements COOH contigus).

II.3. Influence du pH de coagulation-flocculation

II.3.1. Résultats

Chacun des composés précédemment testés a été dissous à la même concentration, soit 5mg/l en eau distillée. L'ajustement du pH (globalement de 4 à 9) a été réalisé durant la phase rapide de l'agitation. Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 4 en annexe. Nous représentons sur les figures de 9 à 13, l'évolution des rendements d'élimination de chaque composé organique en fonction du pH initial des solutions. Signalons que les doses de sulfate d'aluminium introduites correspondent à l'optimum de leur élimination (cf. II.2).

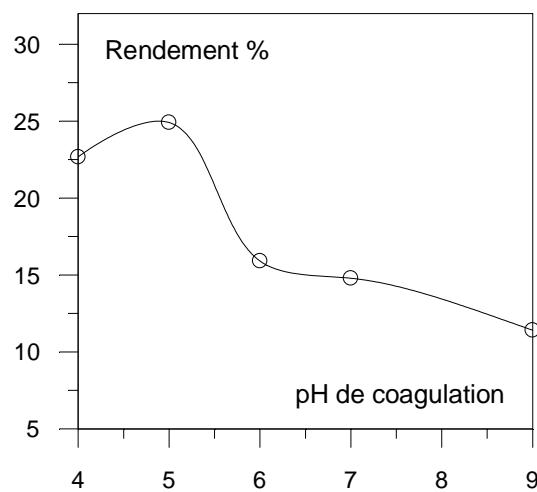


Figure 9: Effet du pH sur la coagulation de l'acide salicylique (5mg/l).

Dose de coagulant = 90mg/l

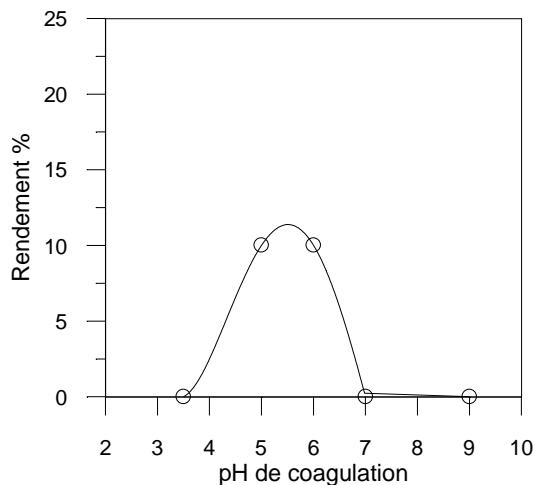


Figure 10 : Effet du pH sur la coagulation du phloroglucinol (5mg/l).

Dose de coagulant = 10mg/l

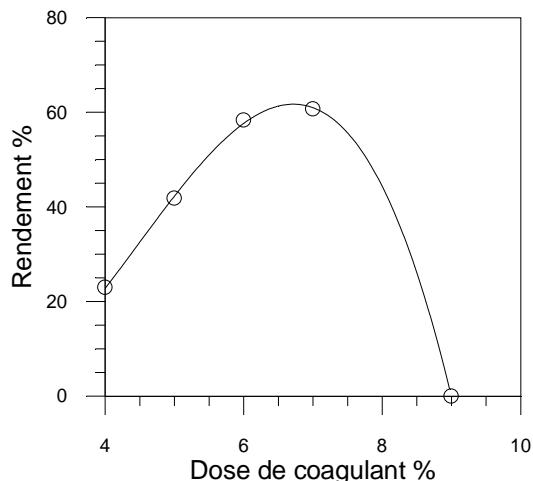


Figure 11 : Effet du pH sur la coagulation du pyrogallol (5mg/l).

Dose de coagulant = 5mg/l

D'une façon générale, les composés organiques testés semblent mieux éliminés dans une gamme de pH entre 5 et 7. A pH optimal, l'amélioration des rendements est appréciable, surtout pour l'acide gallique et l'acide pyroméllitique. Dans le cas de ce dernier composé, nous avions pu observer que les rendements d'élimination étaient très faibles au cours des essais de jar-test sans ajustement de pH. Par contre, lorsque le pH est compris entre 5 et 6 l'accroissement des rendements est spectaculaire(figure 13). En conséquence, nous adopterons pour les essais ultérieurs un ajustement systématique du pH à une valeur de 5,5 concernant l'acide pyroméllitique.

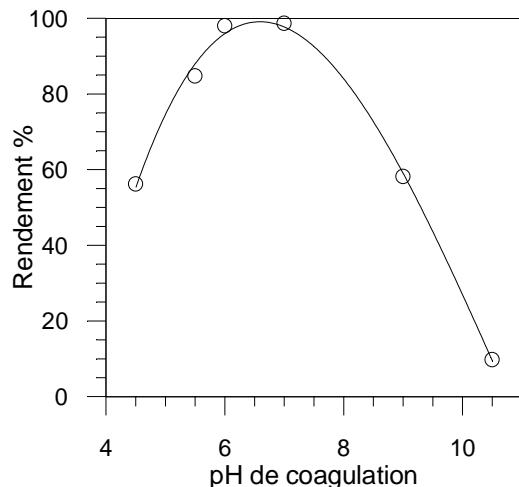


Figure 12 : Effet du pH sur la coagulation de l'acide gallique(5mg/l).

Dose de coagulant =90mg/l

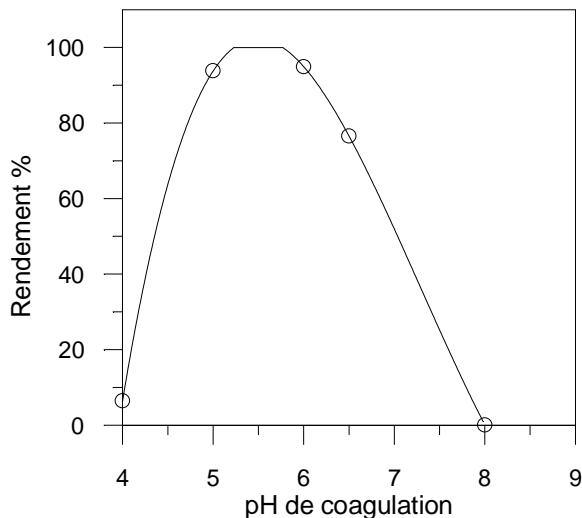


Figure 13 : Effet du pH sur la coagulation de l'acide pyroméllitique (5mg/l)

Dose de coagulant = 50mg/l.

II.3.2. Discussion des résultats

Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques (*Semmens et Ayers, 1985 ; Jekel, 1986 ; Rahni, 1994 ; Achour, 2001*) 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).

Compte tenu de la présence simultanée de plusieurs espèces hydrolysées de l'aluminium (solubles ou insolubles) à ces pH, les réactions mises en jeu sont probablement nombreuses. Mais la part prise par chaque type d'interaction est souvent difficile à estimer. Comme signalé précédemment, le pH peut s'avérer un paramètre important dans la mesure où il conditionne la spéciation du coagulant et la dissociation des groupements fonctionnels dans la structure des composés organiques testés. Concernant les pK de certains composés tels que les acides pyroméllitique ou gallique, un manque de données est signalé par différents auteurs (*Lefebvre et Legube, 1993 ; Rahni, 1994*). Cependant, aux pH optima déterminés par les essais (pH entre 5 et 7), ces composés pourraient être partiellement dissociés, notamment ceux substitués par des groupements carboxyliques.

Rappelons également qu'à pH acide (5 à 6), les espèces cationiques de l'aluminium sont prépondérantes. Les réactions possibles seraient la formation de complexes solubles ou insolubles selon la structure du composé et la nature des fonctions acides présentes. Au cours de nos essais, cela pourrait s'appliquer plus particulièrement à la coagulation-flocculation des acides pyroméllitiques, salicylique et du phloroglucinol.

Les auteurs s'accordent sur le fait que les complexes organo-aluminiques formés présentent une stabilité dépendant fortement du pH (*Rakotonaviro et al, 1989 ; Cathalifaud et al, 1995*). Les ions OH⁻ du milieu et qui fixent le pH peuvent aussi être considérés comme des ligands pouvant complexer l'aluminium (*Chow, 1992*). Nous avons pu ainsi observer qu'à des pH basiques supérieurs à 7, les rendements d'élimination des composés organiques décroissent. Ceci peut s'expliquer par une complexation compétitive des OH⁻ du milieu avec l'aluminium. Les réactions d'hydrolyse de l'aluminium vers les formes Al(OH)₃ pourraient aussi être favorisées aux dépens des réactions de complexation avec la matière organique (*Van Benschoten et Edzwald, 1990*).

De plus, au fur et à mesure de l'augmentation de l'alcalinité des solutions, il se produit une diminution des charges positives sur les précipités de Al(OH)₃; ce qui induit inévitablement une inhibition des mécanismes de surface (*Julien et al, 1994*). Ainsi, l'aluminium et le fer ferrique ont une forte tendance à se complexer à de nombreux ligands, comme des ions hydroxydes et aussi toutes substances possédant des groupements OH et COOH (*Stumm et Morgan, 1962*). Cependant, les constantes de complexation relatives à un composé tel que le phénol sont généralement faibles, 10⁷ à 10⁸ plus faibles que celles de l'acide salicylique (*Cathalifaud et al, 1995*). Ceci suggère que les groupements carboxyles pourraient jouer un rôle important dans la complexation de l'aluminium. Cette hypothèse pourrait être confortée par la

comparaison des résultats relatifs d'une part à l'acide pyroméllitique qui comporte seulement des fonctions COOH dans sa structure et au pyrogallol qui comporte trois fonctions OH.

Toutefois, la présence concomitante des fonctions COOH et OH peut induire des mécanismes compétitifs à la complexation aux formes solubles cationiques de l'aluminium. Ainsi, l'excellent rendement obtenu dans le cas de l'acide gallique (figure 12) sur une gamme plus étendue de pH à la fois acide et neutre, peut inciter à penser que d'autres interactions entre le composé et l'aluminium peuvent se produire simultanément

En particulier, l'optimum de l'élimination de ce composé, de même que le pyrogallol(figure 11) se situe à un pH de 6 à 7.

Les formes hydrolysées de l'aluminium peuvent être constituées par des flocs comportant un mélange de Al(OH)_3 amorphe et d'espèces chargées positivement tels que Al(OH)^{2+} et Al(OH)^+_2 . Un mécanisme électrostatique de neutralisation de charges par les formes anioniques des composés organiques partiellement dissociés peut alors avoir lieu. Il conduit généralement à des variations significatives du potentiel Zêta mesuré sur les flocs d'hydroxyde d'aluminium (*Julien et al*, 1994). A ce pH un second mécanisme déjà évoqué par *Wais Mossa et Mazet* (1990) ou *Rahni* (1994) correspondrait à une réaction d'échange d'ions hydroxydes sur les flocs (adsorption spécifique).

Bien que minime, une adsorption physique de type Van Der Waals pourrait intervenir simultanément pour les composés non ionisés à ces pH.

Mais les données bibliographiques indiquent que ce mécanisme est loin d'être le mécanisme prépondérant au cours de la coagulation des acides organiques (*Lefebvre et Legube*, 1993 ; *Julien et al*, 1994).

Ajoutons également que, dans la gamme optimale de pH, les teneurs résiduelles en aluminium que nous avons mesurées sont très faibles, voire nulle. 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.

Enfin, il est intéressant de noter que les résultats relatifs aux acides organiques testés présentent de grandes similitudes avec ceux rapportés par la bibliographie et concernant la coagulation-flocculation des substances humiques (*Lefebvre*, 1990 ; *Croue*, 1987 ; *Achour*, 2001).

Les composés présentant le comportement le plus proche de celui des substances humiques sont surtout les acides pyroméllitique et gallique qui aboutissent à des rendements d'élimination très élevés à pH acide, voisin de 5 à 6.

II.4. Influence de la teneur initiale des acides organiques

Compte tenu de l'élimination importante observée pour le pyrogallol, l'acide gallique et l'acide pyroméllitique ($\text{pH}=5,5$), nous avons voulu mieux comprendre les mécanismes de leur réaction avec le sulfate d'aluminium.

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

II.4.1. Résultats

a) Pyrogallol

Quatre concentrations du pyrogallol ont été testées (0,5, 2, 5, 10)mg/l. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure 14 et dans le tableau 5 en annexe.

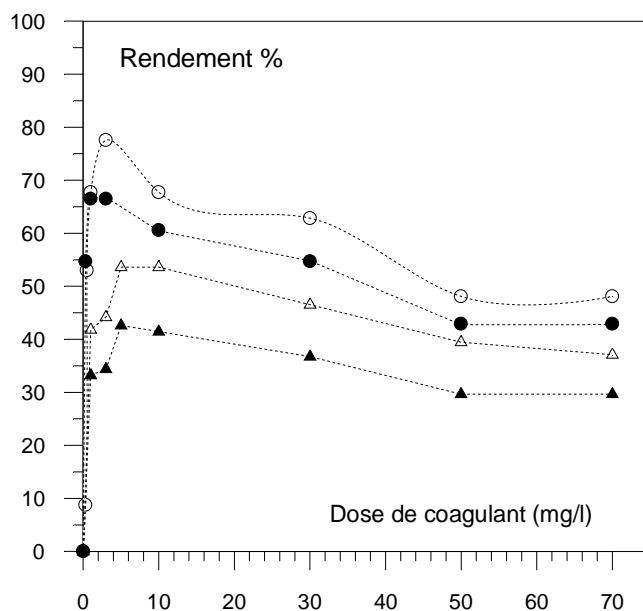


Figure 14 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination du pyrogallol
à différentes concentrations
(○) 0.5mg/l ; (●) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

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

b) Acide gallique

Les résultats des différentes teneurs testées en acide gallique apparaissent sur la figure 15 et présentés dans le tableau 6 en annexe.

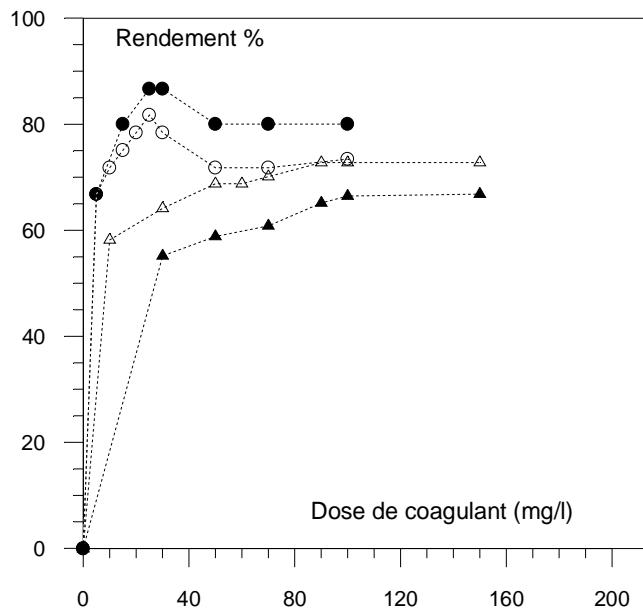


Figure 15 : Influence de la dose de coagulant sur l'élimination de l'acide gallique
à différentes concentrations
(●) 0.5mg/l ; (○) 2mg/l ; (△) 5mg/l ; (▲) 10mg/l

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

c) Acide pyroméllitique

Les courbes illustrées sur les figures 16 (tableau 7, en annexe) représentent l'évolution des rendements en fonction de la dose du coagulant pour 0.5, 2, 5, 8, et 10mg/l d'acide pyroméllitique.

Contrairement à l'acide gallique et au pyrogallol, l'augmentation de la concentration initiale de l'acide pyroméllitique aboutit à une amélioration au niveau des rendements et une demande plus importante de coagulant.

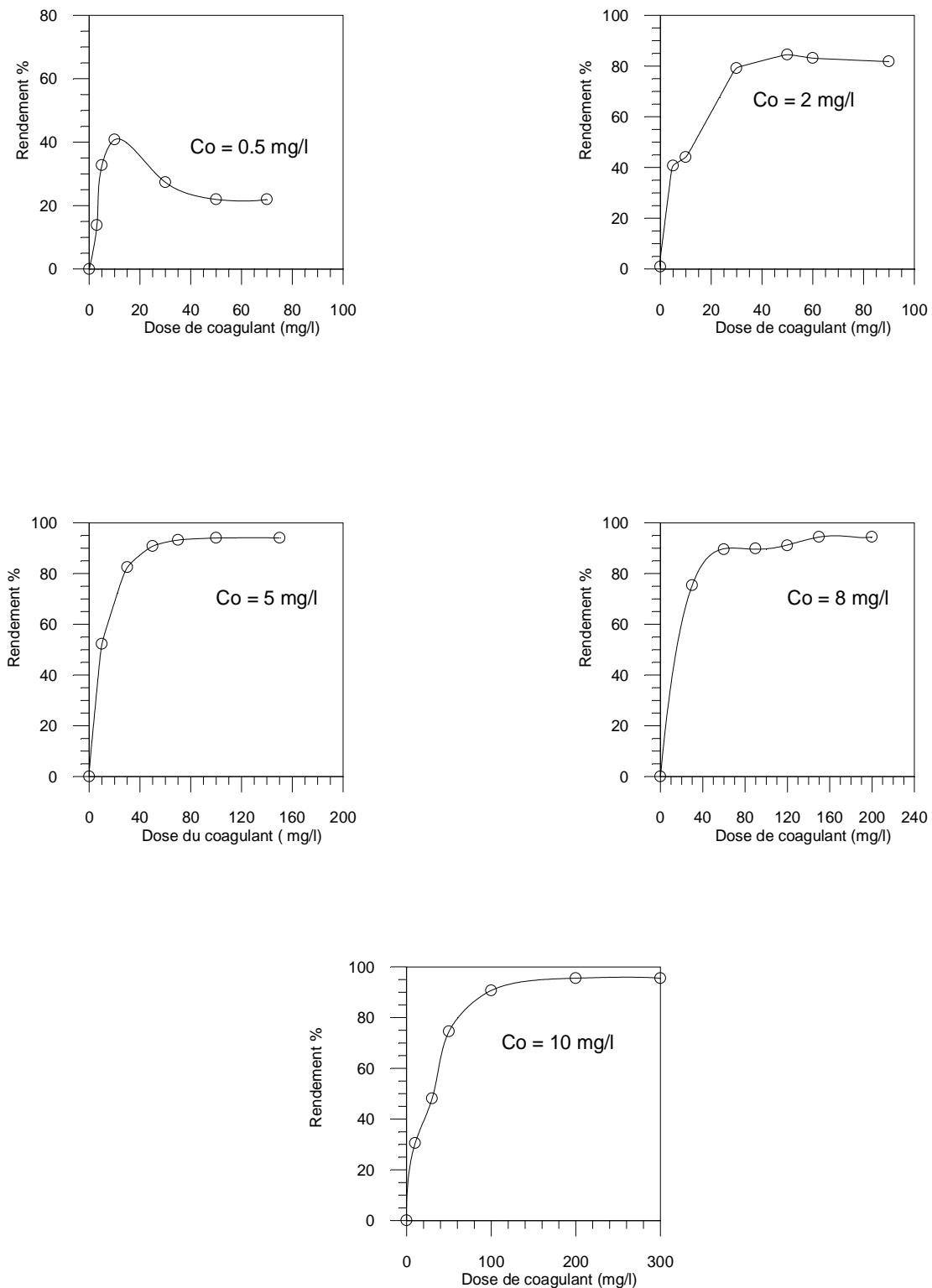


Figure 16 : Influence de la dose du coagulant sur l'élimination de l'acide pyroméllitique à différentes concentrations

Ainsi, nous avons constaté pour chaque concentration initiale testée en acide pyroméllitique qu'il existe une dose optimale en sulfate d'aluminium à partir de laquelle les rendements se rapprochent de la stabilité.

Il semble que plus la concentration initiale augmente et plus les rendements se stabilisent au-delà de l'optimum.

II.4.2. Discussion des résultats

En faisant varier les teneurs initiales des acides organiques considérés, nous pouvons distinguer selon les résultats obtenus deux types d'évolution des rendements d'élimination.

L'acide gallique et le pyrogallol sont de mieux en mieux éliminés au fur et à mesure que la concentration initiale diminue. Par contre, l'acide pyroméllitique, tout comme les acides fulviques ou humiques (*Croué, 1987 ; Achour, 2001*), présente une élimination croissante avec la teneur initiale de cet acide.

a) Pyrogallol et acide gallique

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

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

Concernant nos propres essais, le tableau 16 permet de récapituler les résultats optima de la coagulation-flocculation de l'acide gallique et du pyrogallol.

Tableau 16

Rendements d'élimination à doses optima en sulfate d'aluminium pour les différentes concentrations étudiées de l'acide gallique et du pyrogallol

Composé organique Concentration (mg/l)	Pyrogallol		Acide gallique	
	Dose optimale (mg/l)	Rendement %	Dose optimale (mg/l)	Rendement %
0.5	3	77.542	25	86.690
2	3	66.461	25	81.739
5	5	53.817	90	72.785
10	5	42.609	100	66.482

Nous pouvons ainsi observer que les doses optimales de sulfate d'aluminium restent faibles dans le cas du pyrogallol et ne dépassent pas 5mg/l, aux concentrations initiales testées (0.5 à 10mg/l en pyrogallol). Aucune stoechiométrie n'apparaît entre la concentration initiale du composé organique et la dose optimale de coagulant. Seule une légère augmentation du dosage est observée pour les plus fortes concentrations du pyrogallol. Ceci pourrait s'expliquer par la variation du pH du milieu lorsque la teneur initiale du composé augmente. De bons rendements peuvent en effet être obtenus lorsque le pH s'éloigne du pH optimal mais à condition d'employer des dosages plus importants en coagulant. Ceci serait par ailleurs vrai également lors de la coagulation de substances humiques (*Van Benschoten et Edzwald, 1990*).

Les mêmes constatations peuvent être faites dans le cas de l'acide gallique. Toutefois, un semblant de stoechiométrie semble apparaître entre la concentration initiale du composé et la dose optimale de coagulant. Mais dans nos conditions expérimentales, aucune loi stoechiométrique n'a pu clairement être mise en évidence, contrairement à ce qui est habituellement observé pour des substances humiques de différentes origines (*Croué, 1987 ; Lefebvre, 1990 ; Guesbaya, 1998*).

L'élimination de l'acide gallique est importante dans une gamme de pH relativement étendue par rapport aux autres composés organiques testés (cf. tableau 4). De ce fait, les différents composés hydroxy-aluminiques formés après hydrolyse du coagulant peuvent être de plusieurs natures. Compte tenu de cet aspect, les mécanismes de coagulation de ce composé peuvent comprendre à la fois des réactions avec les composés métalliques solubles et des réactions avec les complexes solides de l'aluminium. La pseudo-stoechiométrie observée indiquerait

que l'intervention d'un mécanisme de complexation entre les formes solubles cationiques du coagulant et l'acide gallique, peut être favorisé par la présence d'un COOH sur le noyau aromatique.

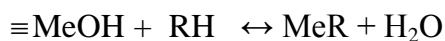
Cependant, le mécanisme le plus vraisemblable et qui serait prédominant serait une réaction de l'acide gallique mais aussi du pyrogallol à la surface des oxo-hydroxydes métalliques solides. Compte tenu des pH suffisamment acides des essais, la fixation des molécules organiques partiellement chargées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



R^- : matière organique

Me : Al ou Fe.

L'adsorption peut être ainsi de nature électrostatique mais également purement physique si les groupements fonctionnels acides ne sont pas dissociés (cas des OH du pyrogallol). Un autre mécanisme de surface consisterait en une complexation ou un échange de ligand avec les groupements hydroxyles à la surface du floc (adsorption spécifique)



RH : matière organique acide

Me : Al ou Fe

Pour préciser la participation des réactions d'adsorption dans les mécanismes d'élimination de l'acide gallique et du pyrogallol, nous avons exploité nos résultats expérimentaux selon les lois d'adsorption de Freundlich et de Langmuir.

En nous basant sur les résultats précédents (cf tableaux 5, 6, 7 en annexe), nous avons pu tracer les isothermes relatives à ces lois et exprimant graphiquement la relation entre d'une part la quantité de composé organique adsorbée (pyrogallol et acide gallique) par unité de masse d'adsorbant (mg de composé organique par gramme d' Al^{3+}) et d'autre part la concentration à l'équilibre C_e (concentration finale).

Les figures 17 et 18 présentent les isothermes de Freundlich et Langmuir pour chacun des deux composés organiques. Elles montrent que ces isothermes sont linéaires et que l'adsorption du pyrogallol et de l'acide gallique obéit donc à :

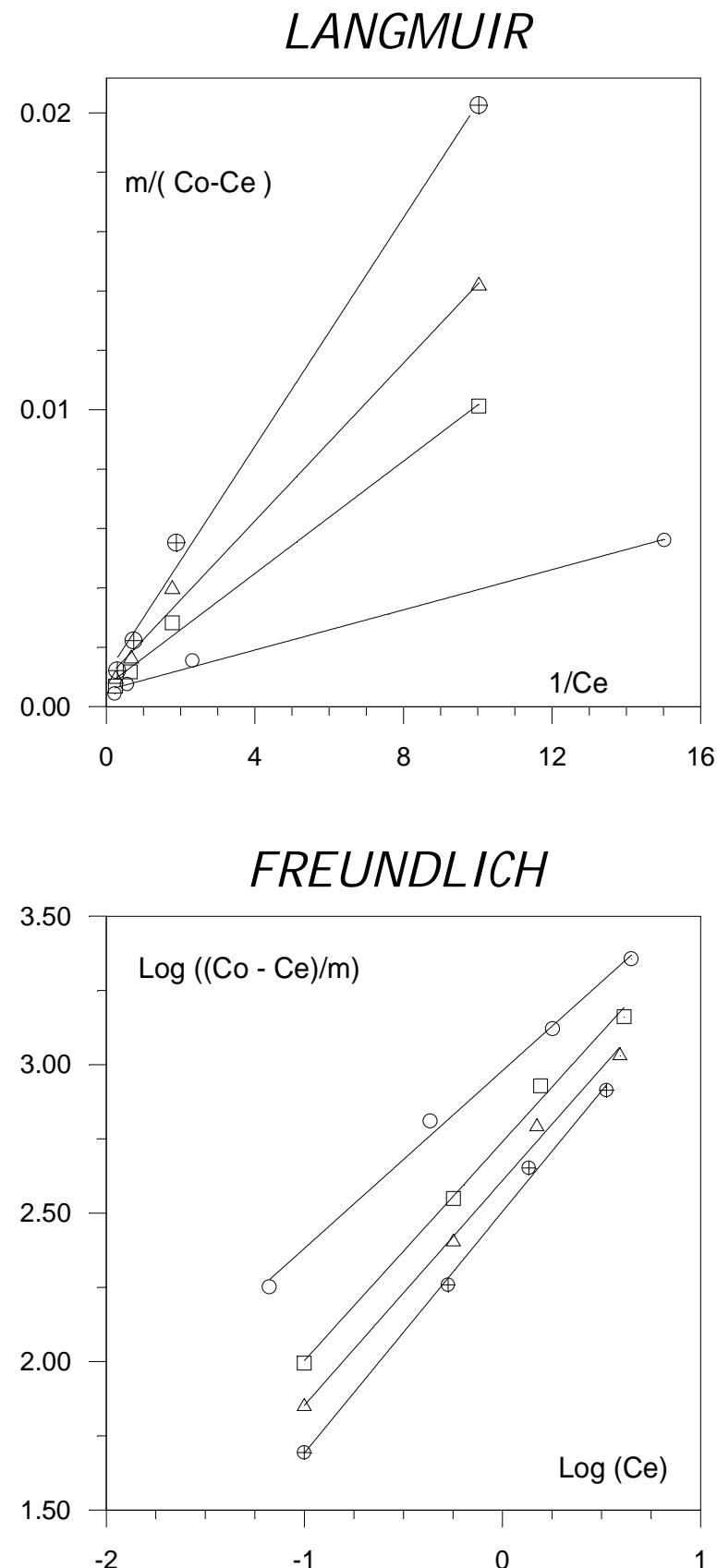


Figure 17 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas de l'acide gallique selon les isothermes de Freundlich et de Langmuir

Concentration de coagulant (m): 30mg/l (○) ; 50mg/l (□) ; 70mg/l (△) ; 100mg/l (⊕)

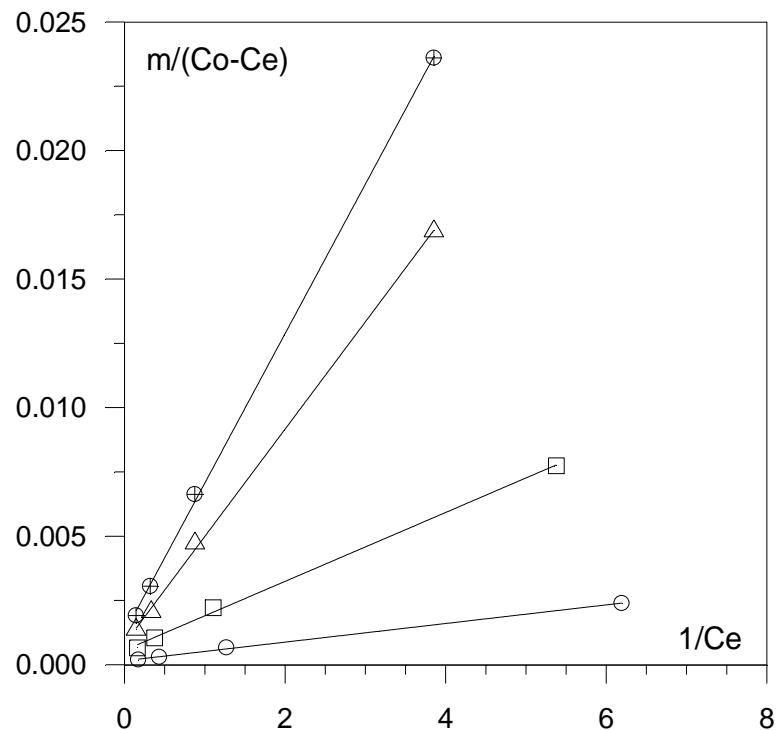
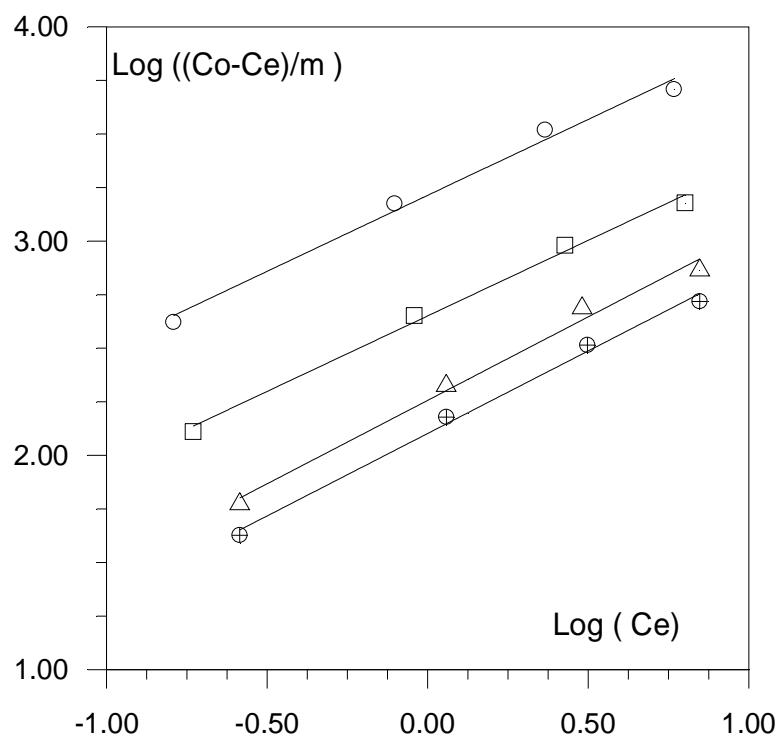
LANGMUIR*FREUNDLICH*

Figure 18 : Exploitation des résultats obtenus dans le cas du pyrogallol
selon les isothermes de Freundlich et de Langmuir

Concentration de coagulant (m): 10mg/l (○) ; 30mg/l (□) ; 50mg/l (△) ; 70mg/l (⊕)

= La loi de Freundlich :

$$\frac{x}{m} = k C_e^{1/n}$$

exploitée sous la forme logarithmique :

$$\log \left(\frac{x}{m} \right) = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

= La loi de Langmuir :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1+b C_e)}$$

exploitée sous la forme inverse linéarisée :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant

q_m : capacité maximale d'adsorption

C_e : concentration du soluté dans la solution après l'équilibre de l'adsorption

K, n, b sont des constantes relatives à l'équilibre de l'adsorption.

L'exploitation de ces lois apparaît à travers les résultats des tableaux 17 et 18 et montrent de très bons coefficients de corrélation (r) pour différentes teneurs de coagulant et de composés organiques. Ils indiquent que les lois de Freundlich et de Langmuir sont bien suivies et que, pour nos conditions expérimentales l'élimination du pyrogallol et de l'acide gallique serait le résultat de la prédominance d'un mécanisme d'adsorption.

Tableau 17

Paramètres de Freundlich et Langmuir pour les isothermes du pyrogallol

		Dose de coagulant (mg/l)			
Isothermes		10	30	50	70
<i>Freundlich</i>	<i>k</i>	1634.55	447.30	180.55	126.47
	<i>n</i>	1.41	1.41	1.28	1.28
	<i>r</i> (corrélation)	0.998	0.998	0.999	0.999
<i>Langmuir</i>	<i>q_m</i> (mg/g)	5000	1666.66	1250	769.23
	<i>b</i> (l/mg)	0.5	0.461	0.190	0.260
	<i>r</i> (corrélation)	0.990	0.994	0.989	0.994

Tableau 18

Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les isothermes de l'acide gallique

		Dose de coagulant (mg/l)			
Isothermes		30	50	70	100
<i>Freundlich</i>	<i>k</i>	953.67	549.54	406.911	316.66
	<i>n</i>	1.67	1.35	1.32	1.23
	<i>r</i> (corrélation)	0.995	0.995	0.995	0.997
<i>Langmuir</i>	<i>q_m</i> (mg/g)	1666.66	1428.57	1111.11	909.09
	<i>b</i> (l/mg)	2	0.777	0.692	0.578
	<i>r</i> (corrélation)	0.995	0.995	0.994	0.998

c) Acide pyroméllitique

Le tracé des isothermes de Freundlich et de Langmuir dans le cas de l'acide pyroméllitique nous a conduit à des coefficients de corrélation très faibles lors des ajustements linéaires. Ce qui indiquerait que l'adsorption est loin d'être le phénomène prédominant aux pH observés (5 à 6). En se référant aux données bibliographiques, l'élimination de l'acide pyroméllitique ne peut être apparemment expliquée que par le mécanisme qui prend en compte les réactions entre la matière organique et les formes solubles hydrolysées métalliques pour conduire à la formation d'un précipité.

Edzwald (1977 ; 1979) ainsi de *Lefebvre* (1990), en travaillant sur différentes substances humiques proposent ce type de mécanisme. Ils mentionnent que dans la zone des pH voisins de 4 à 6, il y a interaction chimique spécifique entre les polymères d'aluminium chargés

positivement et les acides humiques ou fulviques anioniques et qu'en conséquence, une stœchiométrie entre la dose de coagulant et la concentration en substances humiques peut exister.

Pour notre part, nous avons récapitulé les résultats concernant la coagulation-floculation de l'acide pyroméllitique dans le tableau 19.

Tableau 19

*Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium
et la concentration initiale en acide pyroméllitique*

Concentration initiale d'acide Pyroméllitique (mg/l)	0.5	2	5	8	10
Dose optimale de coagulant (mg/l)	10	50	100	150	200
Rendement %	40.83	84.53	94.08	94.44	95.44

Afin de mettre en évidence une loi stœchiométrique entre la dose optimale de sulfate d'aluminium et la concentration initiale du composé, nous avons exploité les résultats de ce tableau. L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres précités par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à une relation stœchiométrique qui est représentée sur la figure 19. Elle indique une stœchiométrie de 20 mg de sulfate d'aluminium par mg d'acide pyroméllitique.

$$y = 20 X$$

$$R(\text{corrélation}) = 0.992$$

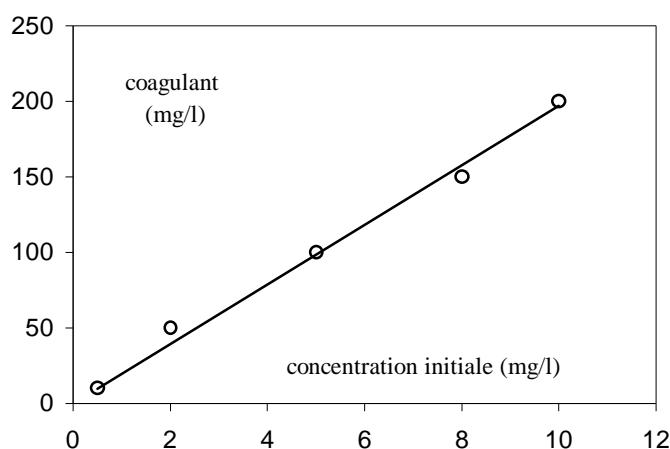


Figure 19 : Relation entre la dose optimale de sulfate d'aluminium
et la concentration initiale en acide pyroméllitique

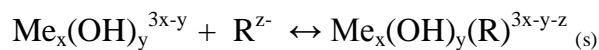
y : dose optimale en coagulant (mg/l)

x : concentration initiale de l'acide pyroméllitique (mg/l)

Hall et Packham (1965) notent également que pour des pH optima de 5 à 6, il existe une relation stœchiométrique entre la teneur en matière humique et la dose de coagulant.

Au cours de nos essais, l'acide pyroméllitique a présenté des propriétés très proches de celles des substances humiques vis à vis de la coagulation-flocculation aussi bien par des sels ferriques ou d'aluminium. En effet, le pH optimal se situe entre 5 et 6, les réactions sont stœchiométriques entre la teneur du composé organique et le taux de coagulant et les rendements d'élimination augmentent en même temps que la concentration initiale du composé.

Compte tenu de ces aspects, l'élimination de l'acide pyroméllitique à pH= 5,5 par coagulation-flocculation au sulfate d'aluminium peut s'effectuer principalement par un mécanisme qui suppose la formation d'un sel insoluble entre les monomères ou les polymères métalliques solubles cationiques et la matière organique



R^{z-} : matière organique

Me : Al ou Fe

II.5. Conclusion

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par flocculation au sulfate d'aluminium, de plusieurs acides organiques hydroxylés et/ou carboxyliques en eau distillée.

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination d'une molécule organique dépend de la nature et du nombre de groupements fonctionnels ainsi que de leur position l'un par rapport à l'autre. Ainsi, conformément à la bibliographie, l'acide salicylique et le phloroglucinol ont été très peu éliminés, quelque soit la variation des paramètres réactionnels (dose de coagulant, pH) Par contre, le comportement des composés aromatiques éliminables semble être fonction du pH et de leur concentration initiale. Cependant, en eau distillée, l'élimination optimale est apparue pour des pH entre 5 et 7. L'acide pyroméllitique est particulièrement bien éliminé à pH= 5,5

grâce à la présence de deux fois deux groupements acides contigus sur ce composé qui lui confère un comportement semblable aux substances humiques.

Les mécanismes mis en jeu doivent être principalement de deux types. Le premier est soit une adsorption physique soit un échange de ligand ou une complexation à la surface des flocs d'hydroxydes d'aluminium. Il concerne essentiellement des composés du type du pyrogallol et de l'acide gallique pour lesquels aucune loi stœchiométrique n'est apparue de façon nette. Le second mécanisme correspond aux interactions entre les composés organiques et les espèces solubles cationiques de l'aluminium. Les teneurs résiduelles en aluminium en solution étant très faibles, ces mécanismes pourraient conduire à des précipités par complexation ou échange de ligand avec les monomères ou les polymères d'hydroxyde d'aluminium solubles. Ils impliquent une relation stœchiométrique entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale du composé, comme c'est le cas pour l'acide pyroméllitique. Toutefois, si l'on admet que le dosage stœchiométrique existe entre le coagulant et certains acides proches des substances humiques, il sera prévisible que les lois obtenues seront influencées par des paramètres tels que la nature précise de la molécule organique, le pH du milieu et la force ionique des solutions aqueuses.