

N° d'ordre : 08/2010-M/G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des procédés



MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER
EN : GENIE DES PROCEDES

Spécialité: Energétiques des Procédés

Par : KHOUS Dalele

Thème

**Contribution à l'étude des phénomènes de coagulation – floculation de
particules en suspension dans l'eau
Application de nouveaux polymères de synthèse**

Soutenu publiquement le 17/ 03/ 2010, devant le jury composé de :

Mme BENTAHAR. F	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mr AIT AMAR. H	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
Mme BENDJAMAA. Z	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme KAOUAH. F	Maître de Conférence/A à l'USTHB	Examinatrice

Remerciements

Cette thèse a été préparée au laboratoire des Sciences du Génie des Procédés- Industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, sous la direction de Monsieur H.AIT-AMAR, Professeur.

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. H. AIT-AMAR, pour avoir initié et proposé le thème de ce mémoire, et aussi à lui témoigner ma profonde gratitude pour la bienveillante attention et l'intérêt qu'il a accordés à ce travail mais aussi pour l'entière confiance placée en moi.

Je suis honorée que Madame F. Ben Tahar ait accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame Z. Bendjamâa pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Que Madame F. Kaouah trouve ici l'expression de mes remerciements pour avoir accepté de s'associer au jury d'examen.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à tous ceux et celles qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude.

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Résumé

Le travail réalisé a pour but d'examiner l'effet de différents coagulants et flocculants sur l'abattement de la turbidité de l'eau. Les essais ont été réalisés dans différentes conditions opératoires sur une eau synthétique renfermant des particules de bentonite. Ainsi, il a été examiné l'influence de différents paramètres physicochimiques, tels que la concentration des flocculants et coagulants utilisés, l'effet du pH sur l'agrégation des particules, celui du potentiel zêta, la vitesse d'agitation, etc. de nouveaux polymères de synthèse ont été testés dans ce processus d'abattement de la turbidité. Ces polymères ont été proposés par la firme « Ciba speciality chemicals- France ».

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La dose du coagulant et son pH d'élimination ont la plus grande influence sur la variabilité de la qualité de l'eau décantée, l'optimisation du traitement est basée essentiellement sur ces deux paramètres.
- L'élimination des particules de bentonite par coagulation en présence du chlorure ferrique et du sulfate d'alumine est plus efficace à pH acide qu'à pH neutre et basique.
- Les mesures du potentiel zêta ainsi que la mobilité électrophorétique ont permis de quantifier l'évolution des charges de surface des particules de montmorillonite lors de l'agrégation, et de vérifier une deuxième fois la dose optimale du coagulant.
- Les mécanismes mis en jeu sont, principalement de deux types. Le premier est l'adsorption-neutralisation de charge ; le deuxième mécanisme possible est la coagulation par entraînement.
- Les conditions de mélange sont aussi importantes pour la coagulation. L'opération de coagulation doit s'effectuer dans un temps très bref car le processus de déstabilisation est réversible. Le réactif doit être reparti le plus rapidement possible et de façon la plus homogène possible dans toute la masse de l'eau.
- Une coagulation réalisée avec un dosage de Fe(III) ou Al(III) inférieur ou supérieur à la dose optimale entraîne une présence significative du fer et d'aluminium dans l'eau décantée.
- L'addition des polyélectrolytes synthétiques augmente de façon significative l'efficacité d'élimination de la turbidité.

SOMMAIRE

Introduction générale	14
------------------------------------	----

Chapitre I : Théorie de la coagulation- floculation

I.1. Théorie de la coagulation

I.1.1. Introduction.....	17
I.1.2. Caractéristiques des particules à enlever.....	17
I.1.3. Affinité des particules colloïdales pour l'eau.....	18
I.1.4. Stabilité des particules colloïdales.....	18
I.1.4.1. Charge électrique et double couche.....	19
I.1.4.2. Destabilisation des solutions colloïdales.....	19
I.1.4.2.1. Compression de la couche diffuse.....	19
I.1.4.2.2. Adsorption et neutralisation des charges.....	20
I.1.4.2.3. Emprisonnement des particules dans un précipité.....	20
I.1.4.2.4. Adsorption et pontage entre les particules.....	21
I.1.5. Potentiel zêta.....	21
I.1.5.1. Définition.....	21
I.1.5.2. Mesure expérimentale du potentiel zêta.....	21
I.1.5.3. Principe de mesure du potentiel zêta.....	22
I.1.6. Coagulants utilisés.....	22
I.1.6.1. Les sels d'aluminium.....	23
I.1.6.2. Les sels de fer.....	24
I.1.7. Paramètres affectant la coagulation.....	25

I.2. Théorie de la floculation

I.2.1. Introduction.....	27
I.2.2. Cinétique de floculation.....	27
I.2.2.1. La floculation péricinétique.....	27
I.2.2.2. La floculation orthocinétique.....	28
I.2.3. Les flocculants.....	29
I.2.3.1. Les flocculants minéraux.....	29
I.2.3.2. Les flocculants organiques naturels.....	29
I.2.3.3. Les flocculants organiques de synthèse.....	29
I.2.3.3.1. Classification.....	30
I.2.3.3.2. Mécanisme d'action des polyélectrolytes.....	31
I.2.3.3.3. Avantages.....	32

Chapitre II : Les argiles

II.1. Généralités.....	36
II.2. Composition minéralogique.....	36
II.3. Classification des minéraux argileux.....	36
II.3.1. Argiles phylliteuses.....	37
II.3.2. Argiles fibreuses.....	37
II.4. Les principales familles structurales.....	37
II.4.1. Famille de minéraux à 7Å, type 1/1.....	37

II.4.2. Famille de minéraux à 10Å, type 2/1.....	38
II.4.3. Famille des minéraux à 14Å, type 2/1/1.....	38
II.5. Propriétés et rôle des minéraux argileux.....	38
II.5.1. Forme et surface spécifique.....	38
II.5.2. Capacité d'adsorption d'eau.....	39
II.5.3. Charges des surfaces argileuses.....	39
II.6. Caractérisation des montmorillonites.....	41
II.6.1. Origine de la montmorillonite.....	41
II.6.2. Structure cristallographique de la montmorillonite.....	41
II.6.3. Microstructure de la montmorillonite.....	42
II.6.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	43
II.6.4.1. Propriétés de gonflement.....	43
II.6.4.2. Propriétés de dispersion.....	43
II.6.4.3. Propriétés colloïdales.....	43
II.6.4.4. Capacité d'échange cationique.....	44
II.6.5. Propriétés particulières de la montmorillonite.....	44
II.6.6. Comportement de la montmorillonite en solution aqueuse.....	44
II.6.6.1. Modèle de la double couche électrique.....	44
II.6.6.2. Théorie DLVO.....	46
II.6.6.3. Modes d'association des particules de montmorillonite.....	47
II.6.7. Nature et origine des bentonites algériennes.....	49

Chapitre III : Matériel et méthodes- caractérisation de l'argile

III.1. Objectif de l'étude.....	53
III.2. Caractérisation de l'argile.....	53
III.2.1. Origine de l'argile.....	53
III.2.2. Caractéristiques physico-chimiques et structurales de l'argile.....	53
III.2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	53
III.2.2.2. Caractéristiques chimiques et structurales.....	54
III.2.2.2.1. La diffraction des rayons X «D.R.X».....	54
III.2.2.2.2. La fluorescence X.....	55
III.2.2.2.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	56
III.3. Produits et réactifs.....	58
III.4. Préparation des échantillons d'eau synthétique.....	59
III.4.1. L'eau synthétique contenant la bentonite.....	59
III.5. Méthodes de mesure.....	59
III.5.1. pH.....	60
III.5.2. Turbidité.....	60
III.5.3. Potentiel zêta.....	61
III.5.4. Fer résiduel.....	61
III.5.5. Aluminium résiduel.....	61
III.6. Technique expérimentale.....	62
III.6.1. Jar-test.....	62
III.6.2. Protocole expérimental.....	62
III.6.3. Présentation des résultats.....	63
III.7. Conclusion.....	63

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Influence de la concentration du coagulant et du pH sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.....	66
IV.1.1. Détermination de la concentration optimale du coagulant avant ajustement du pH.....	66
IV.1.2. Etude de l'effet du pH initial.....	67
IV.1.3. Détermination de la concentration optimale après ajustement du pH.....	69
IV.1.4. Interprétation.....	69
IV.1.5. Mécanismes réactionnels.....	75
IV.1.6. Diminution du pH.....	75
IV.1.7. Conclusion.....	75
IV.2. Comportement électrocinétique des particules de montmorillonite.....	76
IV.2.1. Influence de la dose du coagulant sur le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique.....	76
IV.2.2. Conclusion.....	79
IV.3. Présence des métaux dissous dans l'eau décantée.....	79
IV.3.1. Concentration du fer résiduel.....	81
IV.3.2. Concentration d'aluminium résiduel.....	8
IV.3.3. Conclusion.....	82
IV.4. Rôle des flocculants dans la réduction de la turbidité.....	82
IV.4.1. Influence de la dose du flocculant sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.....	82
IV.4.2. Protocole expérimental.....	83
IV.4.3. Discussion.....	83
IV.4.4. Conclusion.....	87
IV.5. Influence de la vitesse d'agitation rapide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.....	87
IV.5.1. Discussion.....	88
IV.5.2. Conclusion.....	90
IV.6. Influence du temps d'agitation rapide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité....	90
IV.6.1. Discussion.....	90
IV.6.2. Conclusion.....	92
IV.7. Influence du temps d'agitation lente sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.....	92
IV.7.1. Discussion.....	93
IV.7.2. Conclusion.....	94
IV.8. Influence du temps de décantation sur l'efficacité d'élimination de la turbidité.....	94
IV.8.1. Discussion.....	94
IV.8.2. Conclusion.....	96
Conclusion générale.....	101

Annexes

Liste des figures

Figure I.1 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation

Figure I.2 : Diagramme de stabilité des espèces ioniques dérivant de l'hydrolyse des sels d'aluminium

Figure I.3 : Diagramme de stabilité des espèces ioniques dérivant de l'hydrolyse des sels de fer

Figure I.4 : Flocculation par adsorption physicochimique des polymères - phénomène de réticulation

Figure II.1 : Forme des particules argileuses

Figure II. 2 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses

Figure II.3 : Charge de surface argileuse à pH faible

Figure II.4 : Charge de surface argileuse à pH fort

Figure II.5 : Charge de surface argileuse à pH neutre

Figure II.6 : Structure cristallographique de la montmorillonite

Figure II.7 : Structure multi-échelle de la montmorillonite

Figure II.8 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule

Figure II.9 : Représentation schématisée de la chute du potentiel de surface ψ_0 et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique

Figure II.10 : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour les dispersions : stable (A); flocculé (B) et coagulé (C)

Figure II.11 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonites en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord - face, (d) association bord - bord

Figure III. 1 : Diagramme de diffraction de l'argile

Figure III. 2 : Spectre IR de l'argile

Figure III. 3 : Dispositif expérimentale de la coagulation - flocculation (jar-test)

Figure IV.1.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 7.71; sulfate d'alumine pH = 7.84)

Figure IV.1.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 7.71; sulfate d'alumine pH = 7.84)

Figure IV.2.a : Variation de la turbidité en fonction du pH (chlorure ferrique C_{opt} = 70 mg/L sulfate d'alumine C_{opt} = 60 mg/L)

Figure IV.2.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH (chlorure ferrique C_{opt} = 70 mg/L ; sulfate d'alumine C_{opt} = 60 mg/L)

Figure IV.3.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 5 ; sulfate d'alumine pH = 4)

Figure IV.3.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 5; sulfate d'alumine pH = 4)

Figure IV.4.a : Variation du potentiel zêta en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 5 ; sulfate d'alumine pH = 4)

Figure IV.4.b : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique pH = 5 ; sulfate d'alumine pH = 4.

Figure IV.5.a : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction de la concentration du chlorure ferrique

Figure IV.5.b : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction du pH

Figure IV.6.a : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction de la concentration du sulfate d'alumine

Figure IV.6.b : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction du pH

Figure IV.7.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (70 mg/L)

Figure IV.7.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants, après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (70 mg/L)

Figure IV.8.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du sulfate d'alumine (60 mg/l).

Figure IV.8.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du sulfate d'alumine (60 mg/L)

Figure IV.9.a : Variation de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide

Figure IV.9.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide

Figure IV.10.a : Variation de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide

Figure IV.10.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide

Figure IV.11.a : Variation de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente

Figure IV.11.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente

Figure IV.12.a : Variation de la turbidité en fonction du temps de décantation

Figure IV.12.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Temps de décantation des particules

Tableau I.2 : Dérivés des sels d'aluminium et de fer

Tableau II.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'argile

Tableau III .2 : Composition chimique de l'argile

Tableau III .3 : Caractéristiques physico-chimiques des flocculants synthétiques

Tableau III .4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau synthétique de bentonite

Tableau IV.1. : Taux de réduction de la turbidité obtenue avec différents flocculants en présence des coagulants : chlorure ferrique (70 mg/L) - sulfate d'alumine (60 mg/L)

NOMENCLATURE

Nomenclature

A	:	Constante d' <i>Hamaker</i>	(5.10^{-21} J)
a	:	Rayon de la particule	(m)
C	:	Concentration massique de l'espèce	(mg/L)
d	:	Diamètre des particules	(m)
E	:	Efficacité d'élimination de la turbidité	$(\%)$
E_a	:	Energie d'activation	(J)
g	:	Accélération de la pesanteur	(m/s^2)
G	:	Gradient de vitesse	(s^{-1})
H	:	La distance entre deux particules	(m)
k^{-1}	:	Longueur de <i>Debye</i>	(m)
K	:	Constante de Boltzman	$(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}).$
N	:	Nombre de particule par m^3	(adimensionnel)
p	:	Puissance réellement dissipée	$(\text{kg.m}^2.\text{s}^{-3})$
R	:	Constante des gaz parfaits	$(8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
T	:	Turbidité de la solution	(NTU)
u_p	:	Vitesse de la particule	(m/s)
V_R	:	Potentiel de répulsion	(mV)
V_A	:	Potentiel attractif	(mV)
V	:	Vitesse de décantation de la particule	(m/s)
Z_i	:	Charge de l'ion i	(adimensionnel)
ξ	:	Potentiel zêta	(mV)
μ_e	:	Mobilité électrophorétique	$(\mu\text{m.s}^{-1}.\text{v}^{-1}.\text{cm})$
δ	:	L'épaisseur du nuage ionique	$(\text{\AA})$
Ψ_0	:	Potentiel électrique à la surface de la particule	(mV)
Ψ_x	:	Potentiel à une distance x du plan d' <i>Helmholtz</i>	(mV)
η	:	Viscosité dynamique de la solution	(kg/m.s)
ρ_s	:	Masse volumique de la particule	(kg/m^3)
ρ_l	:	Masse volumique du liquide	(kg/m^3)
λ	:	Longueur d'onde de la radiation	(m^{-1})
θ	:	Angle de diffraction	(degré)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La qualité de l'eau potable a toujours été une préoccupation continue pour l'homme. Nous utilisons tous quotidiennement cette ressource précieuse et nous aspirons à une eau potable ne présentant aucun danger, qu'elle soit propre et agréable au goût.

Cependant, l'eau peut être contaminée par divers composés indésirables qui peuvent être de nature organique (acides humiques-matière organique) ou minérale (argile, glaise).

Les traitements physico-chimiques par coagulation-floculation-décantation représentent aujourd'hui une technique particulièrement adaptée aux eaux de surface chargées en matières en suspensions.

Dans les filières classiques de traitement d'eaux potables, l'optimisation de la coagulation-floculation peut réduire de façon notable les matières en suspension causant la turbidité des eaux destinées à la consommation humaine.

Nous avons entrepris, dans cette étude, d'évaluer l'efficacité de la coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Les essais ont été réalisés dans différentes conditions opératoires sur une eau synthétique renfermant des particules en suspension.

Comme contaminant inorganique modèle, nous avons utilisé la montmorillonite (une argile bentonitique issue du gisement de Mostaganem).

Dans le but d'améliorer l'efficacité d'élimination de la turbidité, de nouveaux polymères de synthèse ont été testés dans ce processus d'abattement de la turbidité. Ces polymères ont été proposés par la firme « *Ciba speciality chemicals - France* ».

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de notre travail, il s'agit de :

- Caractériser le matériau argileux utilisé au cours de notre étude ;
- Déterminer les conditions optimales (concentration de coagulant, pH, vitesse et temps d'agitation, temps de décantation) qui permettent d'obtenir une eau la plus limpide possible, les floccs les plus gros et les mieux décantés au moyen du jar-test en utilisant le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique ;
- Etudier les mécanismes qui gouvernent le comportement d'une suspension colloïdale de montmorillonite en présence du sulfate d'alumine et du chlorure ferrique ;
- Etudier l'effet de l'ajout des flocculants synthétiques sur l'efficacité d'élimination de la turbidité causée par la suspension de montmorillonite.

Des mesures de turbidité, pH, potentiel zêta, mobilité électrophorétique, fer résiduel, aluminium résiduel ont permis d'évaluer l'efficacité d'élimination des particules de montmorillonite.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres :

- Le premier résume les éléments de théorie nécessaires pour la compréhension du processus de coagulation-floculation.
- Le second chapitre présente une étude bibliographique sur les argiles, la caractérisation de la montmorillonite et la connaissance de ses caractéristiques intrinsèques ainsi que son comportement en milieu aqueux.
- Le troisième s'attache à présenter les matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude.
- Au quatrième chapitre, les résultats expérimentaux et discussions relatifs aux diverses expérimentations menées au cours de notre étude sont présentés.

En conclusion générale, une synthèse des résultats obtenus sera présentée.

CHAPITRE I

THEORIE

DE LA COAGULATION-FLOCCULATION

I.1. Théorie de la coagulation

I.1.1. Introduction

Le traitement de l'eau par coagulation est d'usage très répandu. Ce traitement permet de réduire la couleur et la turbidité, qui sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes, dont l'élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible, ils peuvent rester en suspension dans l'eau pendant de très longues périodes. Il est important d'enlever les matières en suspension qui peuvent causer des problèmes esthétiques et hygiéniques.

L'opération de coagulation a pour but la croissance des particules par déstabilisation. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre.

I.1.2. Caractéristiques des particules à enlever

Les composés retrouvés dans l'eau sont généralement regroupés dans trois catégories [1] :

- Les matières en suspension (MES) ;
- les matières colloïdales ;
- les matières dissoutes.

Les matières en suspension sont d'origine minérale ou organique dont le diamètre est supérieur à 1 μ m.

Le temps requis pour que ces composés décantent d'un mètre varie de quelques dixièmes de secondes à plusieurs jours selon leur diamètre et leur densité. Les matières colloïdales sont des MES de même origine mais de diamètre inférieur à 1 micron. Leur vitesse de décantation est faible. Les matières colloïdales d'origine minérale ont une densité relative de l'ordre de 2,65, alors que celle d'origine organique ont une densité relative beaucoup plus faible, soit de l'ordre de 1,1.

Les particules colloïdales de faible densité peuvent nécessiter théoriquement jusqu'à 666000 années pour décanter d'un mètre [2]. Les matières dissoutes, quant à elles, sont généralement des cations ou des anions de quelques nanomètres de diamètre, elles décantent donc encore plus lentement.

Le tableau (I.1) indique le temps de décantation des différentes particules en fonction de leur dimension, de leur densité [3].

Tableau I.1 : Temps de décantation des particules

Type de particules	Diamètre (mm)	Temps de chute		
		densité de 2.6	densité de 2.0	densité de 1.1
- Gravier	10.0	0.013	0.02 s	0.20 s
- Sable grossier	1.0	1.27	0.09 s	20.90 s
- Sable fin	0.1	2.11 min	3.48 min	34.83 min
- Glaise	0.01	3.52 h	5.80 h	2.42 j
- Bactéries	0.001	14.65 j	24.19 j	241.9 j
- Colloïdales	0.0001	4.12 a	6.66 a	66.59 a
- Colloïdales	0.00001	412.2 a	665.9 a	6659 a
- Colloïdales	0.000001	41222 a	66590 a	665990 a
s : secondes ; min : minutes ; h : heures ; a : années.				

On observe qu'à densité égale, les particules plus petites ont une durée de chute plus longue.

Cela conduit à l'impossibilité pratique d'utiliser la décantation seule pour éliminer le maximum de particules.

La chute d'une particule dans l'eau est régie par la loi de Stokes [4] :

$$V = \frac{g}{18\eta}(\rho_s - \rho_l)d^2 \quad (I.1)$$

où :

V : vitesse de décantation de la particule ;

g : accélération de la pesanteur ;

η : viscosité dynamique de la solution ;

ρ_s : masse volumique de la particule ;

ρ_l : masse volumique du liquide ;

d : diamètre de la particule.

Il apparaît clairement que plus le diamètre et la masse volumique de la particule sont grands, plus la vitesse de chute est importante. Le but va donc être d'augmenter la taille et la masse volumique des particules pour que le temps de décantation devienne acceptable.

L'élimination des MES et des matières colloïdales dans des délais raisonnables est faisable à l'aide d'une coagulation-floculation. On a recours à de tels procédés car les particules retrouvées dans l'eau sont très stables et donc peu aptes à une décantation naturelle.

I.1.3. Affinité des particules colloïdales pour l'eau

Les particules colloïdales sont classées en deux catégories suivant leur comportement vis-à-vis du milieu aqueux.

Les particules hydrophiles déshydratées se dispersent spontanément dans l'eau et sont entourées de molécules d'eau qui préviennent tout contact ultérieur entre ces particules [5]. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux (matière organique-acides humiques).

Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale (argile- glaise). Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité [2].

I.1.4. Stabilité des particules colloïdales

Les propriétés des dispersions colloïdales dépendent, entre autres, de la distribution granulométrique, de la forme des particules ainsi que des forces d'interaction entre ces particules. Du fait de leur infime dimension, les particules colloïdales ont un mouvement brownien important, ce qui génère des collisions entre-elles. La stabilité ainsi que d'autres propriétés de dispersion sont subordonnées à l'efficacité des collisions menant à l'agrégation. Si toutes les collisions sont inefficaces, la dispersion est alors indéfiniment stable.

Plusieurs types d'interactions ont lieu lorsque deux particules s'approchent. On distingue la répulsion électrostatique due au recouvrement des doubles couches, l'attraction due aux forces de Van der Waals, et la gêne stérique générée par les molécules de solvant ou les macromolécules adsorbées [6]. La superposition de toutes ces interactions détermine l'état d'agrégation et, de là, la stabilité de la dispersion.

I.1.4.1. Charge électrique et double couche

Les colloïdes en suspension possèdent en général une charge électrique nette. Cette dernière est acquise soit par ionisation des molécules ou groupes fonctionnels qui constituent le colloïde, soit par adsorption sélective d'ions provenant du milieu.

Les ions positifs présents dans l'eau neutralisent la charge négative à la surface de la particule et forment une « couche liée » (théorie de Helmholtz) qui se déplace avec la particule.

Cette couche attire à son tour des ions négatifs inégalement répartis et formant la «couche diffuse» (théorie de Gouy-Chapman). Cette dernière ne se déplace pas avec la particule d'où l'inégalité dans la densité et la répartition des ions la composant. Le rassemblement des deux théories, est communément appelée théorie de la «double couche» [7].

Dans la couche fixe d'Helmholtz, le potentiel électrique décroît linéairement, puisque les ions se déplacent parallèlement à la surface externe de la particule. Dans la couche diffuse de Gouy la décroissance du potentiel suit la loi de poisson [8].

Le plan de cisaillement se situe à la limite de la partie de la solution qui se déplace avec la particule et celle de la solution qui se déplace indépendamment de la particule.

Le potentiel électrique mesuré au plan de cisaillement est appelé potentiel zêta. Ce dernier est responsable du comportement électrocinétique des particules colloïdales.

I.1.4.2. Déstabilisation des solutions colloïdales

Pour déstabiliser une suspension, il faut que les forces attractives entre les particules soient supérieures aux forces répulsives. Les forces attractives sont principalement les forces de Van der Waals, qui agissent à courte distance.

En général, l'énergie totale qui contrôle la stabilité de la dispersion comprend l'énergie attractive de Van der Waals, l'énergie de répulsion à courte distance, l'énergie électrostatique et l'énergie due à l'effet stérique. Dans certaines conditions, les particules doivent surmonter une barrière énergétique quand elles s'approchent. Pour coaguler, les particules doivent s'approcher suffisamment pour permettre à ces forces d'agir. Dans la pratique, la déstabilisation d'une suspension peut se faire de quatre façons, à savoir :

- par compression de la couche diffuse (théorie de DLVO : théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) ;
- par adsorption et neutralisation des charges ;
- par emprisonnement des particules dans un précipité ;
- par adsorption et pontage entre les particules.

I.1.4.2.1. Compression de la couche diffuse

La théorie quantitative DLVO, expliquant les mécanismes de stabilité de plusieurs systèmes, repose sur le fait que la stabilité d'une dispersion est déterminée par la somme des forces attractives et répulsives entre les particules individuelles. Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion.

Pour réduire la portée des forces répulsives entre les particules, il faut augmenter la force ionique de la solution. L'épaisseur du nuage ionique δ (en Å) en solution aqueuse à 25°C est donnée par la relation suivant

$$\delta = \frac{0,43}{\sum (Cz^2)^{1/2}} \quad (I.2)$$

où : C représente la concentration molaire de chaque espèce et z la valence. Comme z intervient au carré dans l'expression susmentionnée, on remarque que l'effet des ions divalents et trivalents sera nettement supérieur à celui des ions monovalents ; ce phénomène est connu sous le nom de règle de Schulze et Hardy. Cette règle est qualitative dans la mesure où plusieurs paramètres peuvent influencer, tels la température, le pH, le temps [9], le comportement particulier du cation et la nature de l'anion correspondant [10]. La théorie DLVO semble représenter un bon modèle pour la description de la coagulation. Elle peut être simplifiée selon le système étudié ; ainsi pour des particules sphériques de même rayon a en suspension diluée, où H est la distance entre deux particules et $1/k$ la longueur de Debye, alors l'énergie potentielle de répulsion V_R pourra s'écrire [11] :

$$V_R = 2\pi\epsilon a\psi^2 \exp[-kH] \quad (I.3)$$

Le potentiel attractif peut être décrit par :

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \quad (I.4)$$

dans laquelle A représente la constante d'Hamaker

L'expression montre que le potentiel attractif ne dépend que des propriétés des particules et de la distance les séparant, et ne dépend pas des propriétés de l'électrolyte. On peut aussi remarquer que le potentiel répulsif est déterminé par k, si tous les autres termes sont constants. La façon de diminuer V_R , selon l'équation, serait alors d'augmenter la concentration des contre-ions. Dans le cas où la répulsion est diminuée, la résultante $V_R + V_A$ pourra alors favoriser l'attraction, c'est-à-dire que les particules pourront s'agglomérer et former un polycondensat qui augmentera en taille, pour ensuite sédimenter.

I.1.4.2.2. Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi restabilisées [12], [13].

I.1.4.2.3. Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le $Al_2(SO_4)_3$ ou le $FeCl_3$ sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation [14], [15]. La figure (I.1) ci-dessous résume bien le mécanisme décrit.

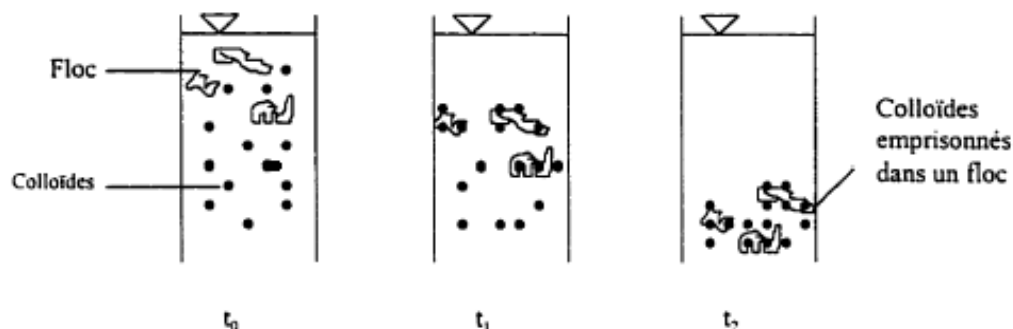


Figure I.1 : Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [16]

I.1.4.2.4. Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non-ioniques ou anioniques ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par pontage des polymères [14].

Par contre, une concentration de polymères trop élevée peut re-stabiliser les colloïdes. Les polymères verront alors chacune de leurs extrémités être adsorbées par la même particule, d'où une re-stabilisation.

I.1.5. Potentiel zêta (ζ)

I.1.5.1. Définition

Le potentiel électrostatique diminue à mesure où l'on s'éloigne de la particule. Le potentiel zêta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les particules ayant un potentiel zêta négatif se déplacent en direction de l'électrode positive [14]. Le potentiel zêta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules et, par voie de conséquence, leur stabilité dans la solution.

L'annulation du potentiel zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leurs agglomérations.

Le potentiel zêta de la plupart des particules chargées dépend du pH de la solution, de la concentration des espèces ioniques en solution et de la température [17].

I.1.5.2. Mesure expérimentale du potentiel zêta

D'un point de vue expérimental, il existe plusieurs façons de déterminer le potentiel zêta (ζ). Les méthodes les plus courantes sont les techniques électrocinétiques qui provoquent le déplacement tangentiel relatif d'une phase solide par rapport à une phase liquide.

Il en existe quatre types [18] :

- **L'électrophorèse (zêta-métrie) :** les particules d'une suspension diluée sont mises en mouvement sous l'effet d'un champ électrique. La mesure de leur vitesse et de leur direction permet de calculer le potentiel zêta qui leur est associé.
- **Le potentiel d'écoulement :** un fluide circule au travers d'un lit de particules appelé (bouchon poreux) ou d'un capillaire en appliquant une différence de pression entre l'entrée et la sortie du système. Ce déplacement crée un potentiel proportionnel au potentiel zêta.
- **L'électro-osmose :** le liquide est mis en mouvement au travers d'un bouchon poreux en réponse à l'application d'un champ électrique. La mesure de la vitesse du fluide permet de remonter au potentiel zêta.
- **Le potentiel de sédimentation :** les particules se déplacent par gravité dans une colonne de liquide. Ce déplacement provoque la perte en amont de la particule, d'une partie des charges présentes dans la couche diffuse qui est compensée par une accumulation d'ions, en aval de celle-ci. La mesure de la différence de potentiel à deux hauteurs différentes dans la colonne où sédimentent les particules, conduit au potentiel zêta.

L'électrophorèse et le potentiel d'écoulement restent les techniques les plus couramment utilisées [19].

I.1.5.3. Principe de mesure du potentiel zêta

Le principe de ces mesures repose sur la mobilité électrophorétique de particules chargées en suspension dans une solution électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique [20].

La mobilité μ_e des particules se définit comme le rapport entre la vitesse u_p de ces particules et le champ électrique E appliqué :
$$\mu_e = \frac{u_p}{E} \quad (I.5)$$

La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta, selon la relation de Henry :

$$\mu = \frac{2}{3\eta} \varepsilon \varepsilon_0 \xi f(ka) \quad (I.6)$$

où :

η : la viscosité de la solution ;
 $\varepsilon \varepsilon_0$: la constante diélectrique de la solution ;
 k^{-1} : la longueur de Debye ;
 a : le rayon de la particule.

Le facteur $f(ka)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique et si $ka \gg 1$ (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowsky où $f(ka) = \frac{3}{2}$:

$$\mu_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \xi \quad (I.7)$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zêta lorsque le champ électrique appliqué est connu.

I.1.6. Coagulants utilisés

Les critères de choix d'un coagulant sont nombreux. Son efficacité à réduire la couleur, la turbidité et les matières organiques d'une eau est essentielle.

Les deux fonctions principales d'un coagulant sont la déstabilisation des particules et le renforcement des flocons. Les produits chimiques utilisés doivent aussi satisfaire des contraintes pratiques telles qu'un coût raisonnable, la facilité de manipulation et la stabilité chimiques lors de l'entreposage.

La sélection d'un coagulant est basée sur les caractéristiques de ce dernier, des particules et de la qualité de l'eau. Mais prédire le coagulant optimum pour une eau donnée n'est pas encore possible. Chaque coagulant doit être testé en laboratoire et ensuite à grande échelle [21].

L'efficacité des coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Les ions monovalents sont moins efficaces que les bi ou trivalents. La règle de Schulze-Hardy précise l'efficacité des ions en fonction de leur valence [5].

Les coagulants les plus efficaces sont des sels de métaux, à base d'aluminium ou de fer. Ils sont cités dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 : dérivés des sels d'aluminium et de fer

Sels d'aluminium	Sels de fer
- Sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (alun) - Chlorure d'aluminium (AlCl_3) - Aluminate de sodium (NaAlO_2)	- Chlorure ferrique (FeCl_3) - Sulfate ferrique ($(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3)$) - Sulfate ferreux (FeSO_4)

Les produits les plus utilisés sont l'alun et le chlorure ferrique. Ces coagulants, une fois introduits dans l'eau, forment des produits d'hydrolyse qui déterminent l'efficacité de la coagulation [22].

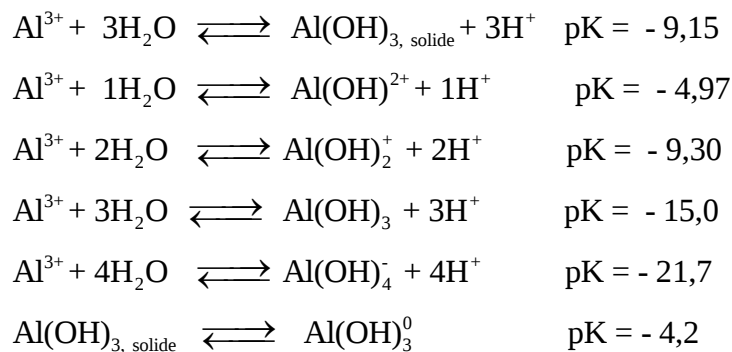
I.1.6.1. Les sels d'aluminium

Les sels d'aluminium sont les coagulants les plus largement utilisés [23]. Leur usage dans la clarification de l'eau a été breveté en 1866 par Bird [24] ; on rapporte néanmoins qu'une partie de cette technologie était déjà connue des Romains.

Lorsque des sels d'aluminium sont additionnés à l'eau, plusieurs paramètres physico-chimiques déterminent la formation des espèces d'aluminium. L'ion Al^{3+} s'hydrate et réagit pour former des espèces monomériques, polymériques et un précipité solide [25]. Ces produits complexes ont une solubilité qui varie avec le pH [22]. La réaction d'hydrolyse peut être écrite de la façon suivante:



L'ion Al^{3+} existe en milieu acide et est présent sous forme d'acquo-complexe octaédrique [26], [27]. Pour $x = 1$, une série de monomères peuvent se former selon les équilibres suivants :



Les distributions des monomères en fonction du pH sont représentées à la figure (I.2).

L'hydrolyse des sels d'aluminium se traduit par la formation d'espèces différentes susceptibles d'intervenir dans la coagulation. Ces espèces interviennent selon différents mécanismes [28]. En effet, l'hydrolyse de l'alun permet de former des radicaux hydroxy-alumineux (monomères) qui à leur tour forment le précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou des espèces polycationiques. Les espèces polycationiques agissent sur les particules colloïdales par compression, neutralisation, et adsorption ce qui permet la formation de floccs.

La formation de précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$, voie principale en coagulation, implique des doses élevées de réactif et favorise l'emprisonnement des particules dans un précipité.

Parallèlement à la formation de radicaux hydroxy-alumineux, il ya complexation avec des ligands contenus dans l'eau s'ils sont en quantité suffisante. Le degré de complexation varie en fonction du pH. La complexation avec des ligands expliquerait, dans plusieurs cas, la présence d'aluminium résiduel dans l'eau décantée.

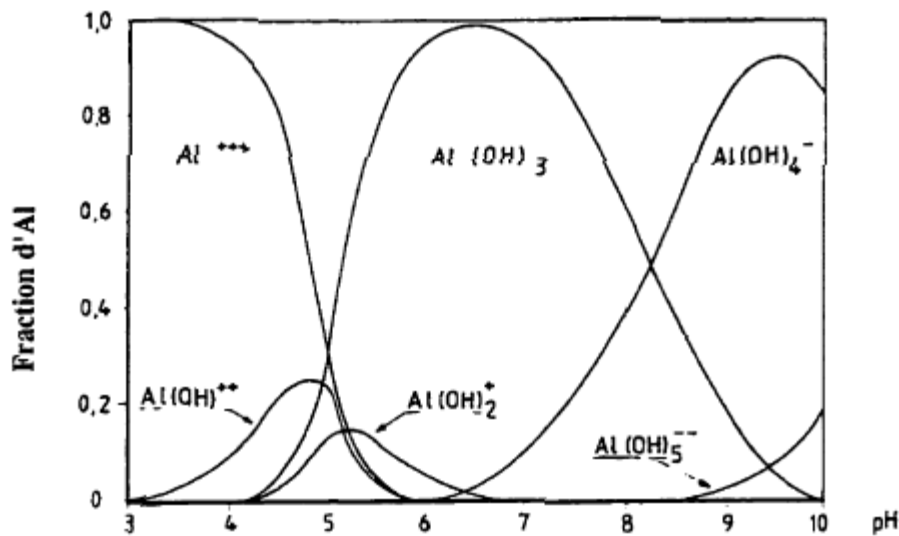


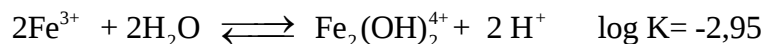
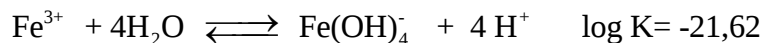
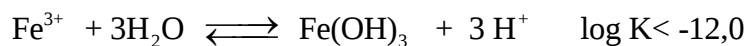
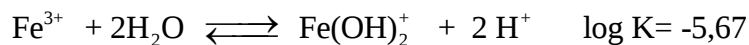
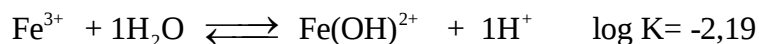
Figure 1.2 : Diagramme de stabilité des espèces ioniques dérivant de l'hydrolyse des sels d'aluminium [10]

I.1.6.2. Les sels de fer

La polymérisation des sels de fer, conséquence de l'hydrolyse, conduit à la formation de petits amas de floccs pouvant s'agréger et se transformer en une phase infinie, gel ou précipité amorphe. Le processus d'hydrolyse peut se décrire en quatre étapes [29] :

- l'hydrolyse rapide en monomères et dimères ;
- le développement de petits polymères ;
- le développement de gros polymères ;
- la précipitation d'une phase soluble sous forme d'un hydroxyde insoluble; le produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3 = K_S = 10^{-38}$.

Les réactions d'hydrolyse ou de polymérisation des différentes espèces de fer ci-dessous énumérées et leurs constantes d'équilibre à 25°C sont données comme suit :



Pour que la coagulation par les sels ferriques s'effectue correctement, il faut que le pH soit supérieur à 5,5 ou 6.

Aucune redissolution de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ n'est à craindre aux pH élevés [30]. La figure (I.3) montre clairement les différents domaines de pH correspondant à la stabilité des différents produits d'hydrolyse [30], [31].

Les types de coagulation qui prédominent en présence de sels ferriques sont, essentiellement, la coagulation par entraînement et, secondairement, la coagulation par réaction [32].

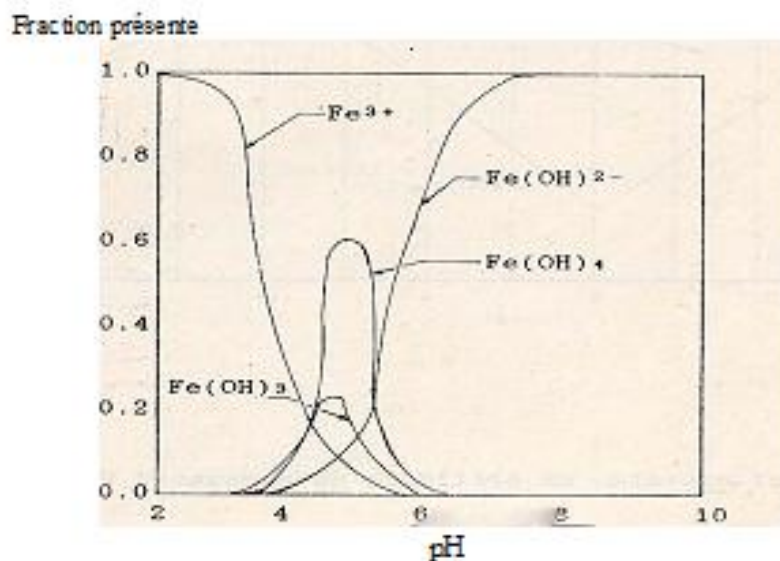


Figure I.3 : Diagramme de stabilité des espèces ioniques dérivant de l'hydrolyse des sels de fer [33]

I.1.7. Paramètres affectant la coagulation

Le processus de coagulation est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs.

Afin d'optimiser la coagulation, il faut tenir compte de plusieurs variables en interrelations, comme le pH, le coagulant utilisé, la température de l'eau, les conditions de mélange, la turbidité et la couleur.

- **Effet du pH :** le pH a une influence primordiale sur la coagulation [34]. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant. La plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a lieu assez rapidement. En effet, une coagulation réalisée à un pH non optimal peut entraîner une augmentation significative du temps de coagulation. En général, le temps de coagulation est compris entre 15 secondes et 3 minutes. Le pH a également une influence sur l'élimination des matières organiques. Toute régulation de l'opération de coagulation commence par un contrôle et une régulation du pH de coagulation. Cette régulation s'effectue en tenant compte du pH de l'eau brute, de la nature de l'eau (turbidité, température, etc.), de l'alcalinité de l'eau, de la nature et de la dose de coagulant.
- **Effet de la concentration du coagulant :** la détermination de la concentration du coagulant est un facteur essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. Un surdosage du réactif conduit inévitablement à une re-stabilisation des particules colloïdales.

Un traitement de coagulation mal ajusté peut, donc, conduire à une dégradation rapide de la qualité de l'eau et à des dépenses d'exploitation non justifiées. Avec un mauvais ajustement, il serait souvent impossible de réaliser la clarification.

Des théories ont été élaborées sur les charges électriques nécessaires pour déstabiliser les colloïdes et on a mesuré le potentiel Zêta, à partir duquel apparaît un floc. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale, pour une eau donnée, qu'après avoir effectué des essais en

laboratoire. La théorie qui explique les différents mécanismes de déstabilisation des particules colloïdales n'est pas suffisamment développée pour qu'on puisse résoudre un problème aussi complexe.

Cette théorie est cependant très utile aux moments de la planification des essais de laboratoire et de l'interprétation des résultats obtenus.

- **Effet de la nature du coagulant :** la nature du coagulant est également un paramètre important à prendre en compte pour le bon fonctionnement du procédé de coagulation. L'action des sels d'aluminium ou de fer est prépondérante dans les filières de traitement de l'eau. Il reste à faire le choix du coagulant, en fonction de la nature de l'eau à traiter. Un taux élevé d'aluminium résiduel dans l'eau est nocif pour la santé (la valeur limite admissible est de 200 µg/L). L'aluminium introduit en solution comme coagulant subit de nombreuses réactions. Une certaine partie de l'aluminium reste en solution. Pour préserver la qualité des eaux sans dépasser la concentration limite admissible en aluminium, il faut se placer le plus près possible du pH optimal. On voit ici encore l'intérêt d'avoir une régulation fine du pH et de la dose de réactifs.
- **Effet de la température :** nous savons qu'une baisse de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques. L'équation d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur les constantes cinétiques. Une baisse de température se traduit par une réduction de la constante de vitesse k :

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (I.8)$$

où :

A : constante de réaction propre au produits concernés ;

Ea: énergie d'activation ;

R : constante des gaz ;

T : température.

Les premières études sur la coagulation en eau froide remontent à une cinquantaine d'années. En effet, Camp et al [35] expliquent le problème en eau froide de deux façons :

- la solubilité des coagulants est plus faible ;
- l'augmentation de la viscosité de l'eau freine la décantation des floes.

Une solution proposée par ces auteurs est d'augmenter l'intensité du mélange afin que le coagulant soit mieux dispersé et qu'un floc de meilleure qualité soit obtenu. Une autre solution proposée est d'ajuster le pH en eau froide afin que la solubilité des coagulants soit minimale.

•**Effet de la vitesse et du temps d'agitation :** l'opération de coagulation doit s'effectuer dans un temps très bref car le processus de déstabilisation est réversible [36]. Le réactif doit être réparti le plus rapidement possible et de façon la plus homogène possible dans toute la masse de l'eau. Ce mélange énergétique doit durer entre 1 et 3 minutes.

•**Effet de la turbidité :** la turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation.

Les particules de grande taille et de nature généralement minérale (argiles) constituent la turbidité.

Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration de coagulant. L'augmentation de la quantité de coagulant ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.

Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile [2].

●**Effet de la couleur** : les particules responsables de la couleur sont de natures organiques, hydrophiles, petites et chargées négativement. Les mécanismes qui permettent l'élimination de la couleur ne sont pas les mêmes que ceux utilisés pour celle de la turbidité. La quantité de coagulant requise est fonction de la couleur initiale pour un pH optimal, la couleur résiduelle décroît proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de coagulant utilisée [2].

I.2. Théorie de la floculation

I.2.1. Introduction

Lors du processus de floculation, les fines particules déstabilisées sont combinées en agglomérats plus gros qui peuvent être éliminés par un processus subséquent tel que la décantation ou la filtration. La floculation est déterminée par le contact entre particules qui conduit à la croissance en taille et à la diminution en nombre des particules en solution.

Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules, lesquels sont provoqués par la différence de vitesse entre ces particules.

I.2.2. Cinétique de floculation

La théorie cinétique de la floculation a été établie en 1917 à partir de résultats de travaux de nombreux chercheurs qui étudiaient ce phénomène [37]. Depuis lors, peu d'améliorations ont été apportées à ce formalisme que de nombreuses expériences ont confirmé. On distingue trois types de floculation selon le type de mouvement qui anime les particules dans la suspension :

- La floculation rapide ou péricinétique, qui se produit quand les particules sont animées seulement par agitation thermique ou par leur mouvement brownien;
- La floculation lente ou orthocinétique, qui intervient en conditions turbulentes quand l'agitation de la suspension crée un gradient de vitesse entre les particules ;
- La floculation par entraînement, qui se produit dans une solution qui décante quand les grosses particules, tombant plus vite, entraînent les plus petites avec elles.

I.2.2.1. La floculation péricinétique

La floculation péricinétique peut être décrite en trois étapes différentes.

En premier, les particules primaires s'agglomèrent pour former des microflocs denses. La seconde étape est définie par une diminution de la densité.

Après la réorganisation du microfloc, la troisième étape donne lieu à la stabilisation de la densité et à une croissance homogène du floc [38]. La première analyse cinétique de floculation brownienne de Von Smoluchowsky suppose les forces répulsives négligeables. Cette condition est souvent identifiée dans la littérature comme floculation rapide. Il utilise un modèle simple de diffusion pour calculer la vitesse des collisions. Les interactions hydrodynamiques sont négligées, et l'influence entre particules est modélisée par une force de liaison des particules en contact.

Durant ce type de floculation, le mouvement brownien des particules est fonction de la température de l'eau. Lorsqu'elles entrent en contact, les particules ont tendance à s'agglutiner les unes aux autres. Le nombre total de particules varie, donc, selon l'équation suivante [39] :

$$\frac{dN}{dT} = \frac{-4KT\alpha}{3\mu} N^2 \quad (I.9)$$

où :

N : nombre de particule par m³ ;
 α : facteur tenant en compte l'efficacité des collisions ;
 K : constante de Boltzmann ;
 T : température absolue [K] ;
 μ : viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Le taux de variation du nombre de particules, lors de la floculation péricinétique, est important lorsque leur taille est inférieure à 1 μ . Au-delà de cette taille, d'autres mécanismes doivent être utilisés afin d'assurer un taux d'agrégation de particules raisonnable.

I.2.2.2. La floculation orthocinétique

Ce type de floculation est fonction de l'énergie dissipée dans le fluide. Elle est, donc, causée par le brassage de l'eau qui permet d'augmenter les chances de contacts entre les particules. La vitesse du fluide varie dans l'espace et dans le temps. On caractérise la variation de la vitesse du fluide dans l'espace à l'aide d'un gradient de vitesse G . l'efficacité du processus est exprimée selon l'équation de Von Smoluchowsky [40] suivante, lorsque le régime est turbulent :

$$\frac{dN}{dT} = -\frac{2}{3} \alpha G d^3 N^2 \quad (I.10)$$

où :

G : gradient de vitesse [s⁻¹];
 d : diamètre des particules [m].

Cette équation montre que trois facteurs régissent le processus de floculation des particules:

- La dimension des particules initiales ;
- La concentration de celles-ci ;
- Le gradient de vitesse qui règne au sein de l'écoulement.

La totalité des flocculateurs industriels opèrent en écoulement turbulent, caractérisé par des fluctuations rapides du champ de vitesse dans le temps et l'espace. Camp et Stein [41] ont développé une approche théorique qui permet d'évaluer le gradient de vitesse moyen G dans le fluide vecteur par la puissance d'agitation dissipée dans la suspension :

$$G = \left(\frac{P}{\mu V} \right)^{1/2} \quad (I.11)$$

où :

P : puissance réellement dissipée [W] ;
 V : volume du fluide [m³] ;
 μ : viscosité dynamique du fluide [kg/m.s].

Cette approche s'est révélée correcte dans le cas où les particules sont de diamètre inférieur à 100 μ m [42].

Le gradient de vitesse est l'un des paramètres importants agissant sur la probabilité de rencontre des particules. Il n'est pas possible de l'augmenter exagérément. En effet, pour des valeurs trop élevées de G , le floc formé subit un cisaillement mécanique entraînant sa destruction.

I.2.3. Les flocculants

L'utilisation d'un seul coagulant ne permet pas, dans tous les cas, d'obtenir une bonne coagulation-floculation. Le floc qui se forme par l'agglomération des colloïdes peut ne pas être suffisamment large pour décanter. L'utilisation d'un adjuvant de floculation permet d'améliorer les procédés de coagulation-floculation.

Les flocculants les plus utilisés peuvent être de nature minérale, organique naturelle ou organique de synthèse.

I.2.3.1. Les flocculants minéraux

- **La silice activée :** la silice activée a été le premier flocculant employé. Elle donne de bons résultats principalement quand elle est associée au sulfate d'aluminium en eau froide.
- **Le silico-aluminate :** lorsque le coagulant est du sulfate d'aluminium, l'acidité de ce produit peut être utilisée à la place de celle de l'acide sulfurique pour réaliser l'activation du silicate de sodium. Des produits analogues à la silice activée sont obtenus tel le silico-aluminate.
- **Autres adjuvants minéraux :** ce ne sont pas des flocculants mais ils participent à la croissance du floc et à sa densification. Ce sont par exemple :
 - Le charbon actif en poudre ;
 - Les carbonates de calcium ;
 - Les diatomées ;
 - Certaines argiles (bentonite, kaolin) [1].

I.2.3.2. Les flocculants organiques naturels

Ce sont des polymères naturels extraits de substances animales ou végétales. Nous citerons les :

- **Alginates :** les alginates de sodium sont obtenus à partir de l'acide alginique extrait des algues marines. Ce sont des produits particulièrement efficaces comme adjuvants de floculation avec les sels ferriques.
- **Amidons :** les amidons sont obtenus à partir de pomme de terre, de tapioca ou d'extraits de graines végétales. Ils sont appliqués de préférences avec des sels d'aluminium.
- **Moringua :** ses graines sont utilisées pour clarifier des eaux faiblement à fortement turbides. L'effet du flocculant de moringua est le même que celui d'un polyélectrolyte synthétique. [43], [44].
- **Autres végétaux** ayant des propriétés flocculantes sont également utilisés, citons : Senegalis-Maerua-Longituba-Stenopetala-Opuntia-Dilenii-Patatorum... [45].
- **Animaux :** les colles d'os ou de peaux d'animaux contiennent du collagène qui agit comme adsorbant (ex : ejiao fait avec de la peau de singe). [45].

I.2.3.3. Les flocculants organiques de synthèse

Depuis quelques années, les flocculants organiques naturels sont remplacés presque totalement par une nouvelle catégorie de flocculants.

Il s'agit de produits organiques de synthèse, à savoir : des macromolécules artificielles nommées polyélectrolytes, qui, comparés aux flocculants dérivés de produits végétaux, présentent une plus grande pureté, une meilleure spécificité réactionnelle et, à poids égal, une efficacité nettement supérieure.

Les polyélectrolytes sont, par définition, des produits qui possèdent à la fois les propriétés des polymères et celles des électrolytes ; ce sont des macromolécules à longue chaînes, solubles dans l'eau possédant des groupements fonctionnels ionisables.

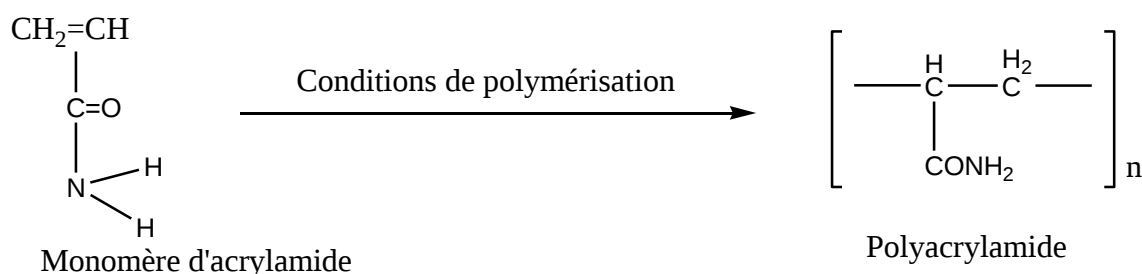
La solution aqueuse de polyélectrolyte est considérée comme un système colloïdal. Les propriétés colloïdales sont dues à la grande taille des molécules par rapport à celle des molécules de solvant. La plupart des polyélectrolytes s'adsorbent facilement sur les particules colloïdales solides affectant ainsi profondément les interactions entre particules.

I.2.3.3.1. Classification

Du point de vue chimique, les polymères synthétiques diffèrent par la nature de leur monomère de base, par leur poids moléculaire et par le caractère ionique de leurs groupements actifs en solution aqueuse, ce qui a permis de les classer en trois catégories [46] :

- **Les polymères non ioniques**

Ce sont presque exclusivement des polyacrylamides de haut poids moléculaire (15 millions), de réaction électrique neutre en milieu aqueux, qui sont préparés par polymérisation de l'acrylamide sous l'action d'initiateurs radicalaires.



A un degré moindre sont utilisés également :

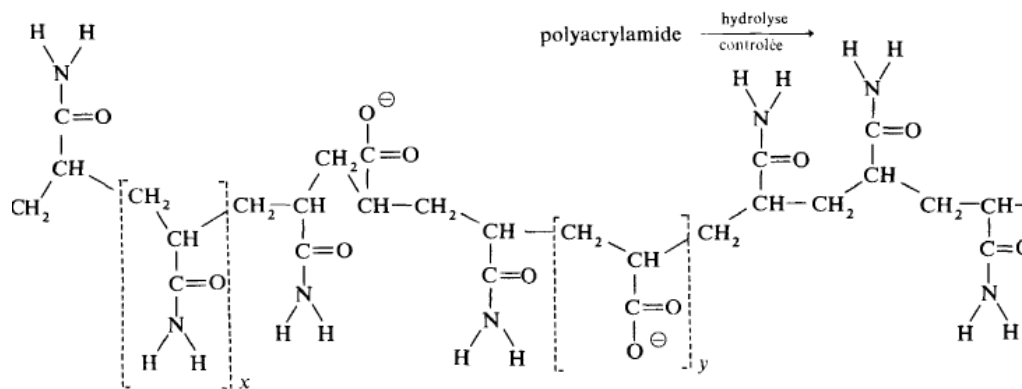
- Les polyalcools;
- Les polyéthers;
- Les poly-(N-Vinyl)-hétérocycles.

- **Les polymères anioniques**

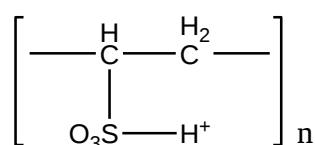
Ce sont des réactifs macromoléculaires (masse molaire 5 à 10 millions), portant sur leurs chaînes des groupements ionisés, carboxyliques ou sulfoniques, chargés négativement, par dissociation en solution aqueuse.

Parmi les plus répandus notons :

- Les copolymères acrylate-acrylamide ;
- Les polyacrylamides partiellement hydrolysées par un caustique ;
- Les acides polyacryliques et polyvinylsulfoniques.



Polyacrylamide (anionique) hydrolysée



Acide polyvinylsulfonium

• Les polymères cationiques

Ce sont des produits polymériques de masse molaire moindre (250000 à 1 million), préparés à partir de structures de base de sels sulfonium ou phosphonium, ou à partir d'une base ammonium, qui peut être sous forme d'amine ou de sel quaternaire.

Les plus couramment utilisés sont :

- Les chlorures de polyéthylèneimine ;
- Les chlorures de poly-(diallylammonium) ;
- Les chlorures de polyvinylammonium.

I.2.3.3.2. Mécanisme d'action des polyélectrolytes

Les réactifs polymériques, selon leur composition chimique et le caractère ionique de leurs groupements actifs, font intervenir dans la floculation deux mécanismes très différents :

- Floculation par neutralisation de charge- Annulation du potentiel zêta

Les polyélectrolytes cationiques, par l'intermédiaire de leurs groupements ammoniums quaternaires, provoque la décharge électrique des colloïdes chargés négativement, en venant s'adsorber à l'interface solide/ liquide, selon une réaction irréversible très voisine de celle mise en jeu dans la coagulation par les électrolytes minéraux.

L'agglomération des particules adjacentes contiguës interviendra lorsque, pour des adjonctions croissantes de polymères cationiques, on annule le potentiel zêta des colloïdes, réunis alors par une agitation modérée du milieu réactionnel.

Il conviendra d'ajuster rigoureusement le dosage, un excès de réactif étant préjudiciable, dans la mesure où l'adsorption physique des macromolécules, à la surface des particules, inverse leur charge, entraînant par suite une nouvelle dispersion [47], [48].

- Floculation par adsorption physicochimique des polymères - Phénomène de réticulation

Les polymères anioniques et non-ioniques ne peuvent occasionner la floculation par simple neutralisation. Leur mode d'action ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir un processus

d'adsorption d'une fraction de la chaîne polymérique sur un emplacement déterminé de la surface des particules, conformément, en première approximation, à une loi du type isotherme de Langmuir.

L'adsorption, qui s'effectue probablement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène entre un groupement actif de la chaîne macromoléculaire et un site électronégatif à la surface des particules, ne représente cependant qu'un premier stade nécessaire du processus de floculation.

Elle doit être suivie d'une phase d'agglomération consistant, par l'intermédiaire de la formation de ponts ou liaisons inter-particulaires entre colloïdes, en la création d'un réseau tridimensionnel ou floc.

Cette seconde phase sera grandement favorisée par la taille (masse moléculaire du réactif) et une configuration linéaire des macromolécules, dans la mesure où un étalement maximum de la chaîne polymérique permettra son adsorption sur plusieurs particules contiguës rassemblées ainsi par pontage [48], (figure I.4).

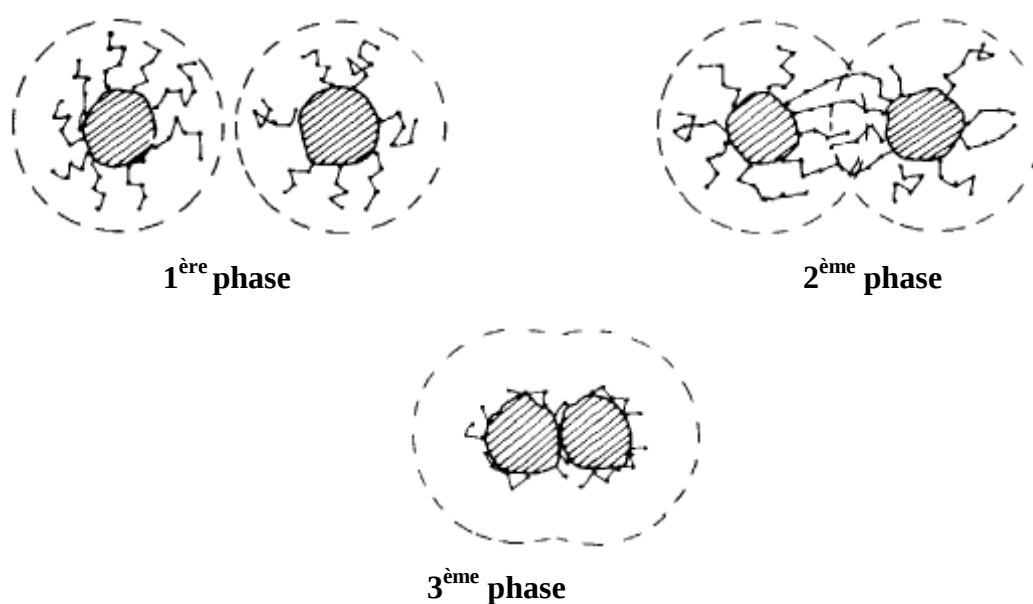


Figure I.4 : Floculation par adsorption physicochimique des polymères- phénomène de réticulation : 1^{ère} phase : adsorption ; 2^{ème} phase : réticulation ; 3^{ème} phase : floculation

I.2.3.3.3. Avantages : les polyélectrolytes ont permis d'atteindre des performances remarquables. Parmi les avantages de leurs utilisations on peut citer :

- Efficacité, réactivité et rendement exceptionnellement élevés pour l'utilisation de très faibles quantités ;
- Facilité de mise en œuvre, contrôle aisé du dosage ;
- Obtention d'un volume de boue réduit, par suite de l'absence de sels insolubles apportés au processus ;
- Aucune modification dans les propriétés physicochimiques du liquide interstitiel.

Références bibliographiques

- [1] Degremont, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition, France, 1988, p.1200.
- [2] Desjardins R., Le traitement des eaux, Editions de l'école polytechnique de Montréal, 2^{ème} édition revue et améliorée, 1997, p. 304.
- [3] Valentin N., Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable, Thèse de Doctorat : Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement, France, 2000.
- [4] Ricardo Hernandez de Léon H., Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable, Thèse de Doctorat : Institut national des sciences appliquées, Toulouse ; France, 2006.
- [5] Cardot C., Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimiques et biologiques. Edition ellipses marketing S.A, 1999.
- [6] Berrak A., Influence de quelques contaminants sur le comportement cinétique de nouveaux coagulants à base d'aluminium, Thèse de Doctorat : Université de Sherbrook, Canada, 1997.
- [7] Kruyt H. R., Colloid Science, Vol.1, Elsevier, New York, 1952.
- [8] Aouabed A., Réduction de la turbidité d'une eau de surface (Application à l'eau de barrage de Keddara), Thèse de Magister : USTHB, Alger, 1991.
- [9] Boisvert J.P., Mémoire de Maîtrise : Université de Sherbrook, Québec, 1993.
- [10] Edeline F., L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Edition Cebedoc, Liège., 1985, p. 121.
- [11] Verwey E.J.W, Overbeek J.T.G., Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam., 1948, p. 205.
- [12] Matijevic, Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolysed metal ions.II.Ferric Nitrate, Journal of Colloid and Interface Science., 1966,21, p. 197-223.
- [13] Weber W.J., Physicochemical processes for water quality control, Wiley Interscience, New-York, 1972.
- [14] Amirtharajah A., O'Melia C.R., Coagulation processes : Destabilization, Mixing and Flocculation. Chapitre 4 dans Water Quality and Treatment : a Handbook of Community Water Supplies. AWWA, 4^{ème} édition., 1990, p. 269-365.
- [15] Stumm W., O'Melia C.R., Stockiometry of coagulation, journal of American Water Works Association., 1968, 60, 5, p. 514-539.
- [16] Tchobanoglous G., Shroeder.E.d., Water quality, Edition Wesley Publishing Company., 1987, p. 768.
- [17] Shapiro A.P., Probststein R.F.R., Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, Journal of Environment Science and Technology., 1993, 27, p. 283-291.
- [18] Hunter R.J., Foundation of colloid science : Université d'Oxford, New York, 2001.
- [19] Morgan Barale M., Etude du comportement des particules colloïdales dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression, Thèse de Doctorat : Université de Paris 6, France, 2006.
- [20] Paszkuta M., Phénomènes de transport couples dans les argiles du callovo-oxfordien, Thèse de Doctorat : Institut de physique du globe, Paris, 2005.
- [21] Roy M., Les contributions de la coagulation rehaussée et de la communication dans l'approvisionnement en eau potable, Thèse de Maîtrise : Université de Moncton, Canada, 1999.
- [22] Lengo K.M., Effets comparés de divers coagulants sur l'enlèvement de la matière organique des eaux à potabiliser - influence de la préhydrolyse, Mémoire de Maîtrise : Ecole polytechnique de Montréal., 1994, p. 120.
- [23] Hundt T.R., O'Melia C.R., Journal of American Water Works Association., 1988, p. 176.
- [24] Jolicoeur C., Haase D., Science-Technique de l'eau., 1989, p. 22-31.

- [25] Baes Jr C.F., Mesmer R.E., The hydrolysis of cations, John Wiley, New York., 1973, p. 112-123.
- [26] Stol R.J., Vanhelden A.K., De Bryun J. P.L., Journal of Colloid Interface Science, 1976, p. 57-115.
- [27] Kerckaert R.L., Trib.Cebedeau., 1983, 36, p. 345.
- [28] Tardat Henry M., Evolution des dérivés de l'aluminium utilisés comme agents de coagulants. Sciences et Techniques de l'eau., 1989, vol.22 n°4, p. 297-304.
- [29] Abdessemed D., Détermination des performances de traitement d'eau usée secondaire par coagulation- n-adsorption-filtration membranaire en vue de sa réutilisation, Thèse de Doctorat : USTHB, Alger, 2004.
- [30] Trichet F., Cinétique de floculation, mesure et application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat : faculté de Montpellier, France, 1985.
- [31] Gregory J., Flocculation in laminar tube flow, Chemical Engineering Science., 1981, 36, 11, p. 1789-1794.
- [32] Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Ed. Tec & Doc Lavoisier, Paris., 1996, p. 181-208.
- [33] Johnson P.N., Amirtharajah A., Ferric chloride and alum as single and dual coagulant, Journal of American water works association., 1983, p. 219-237.
- [34] Sharp M.M., Determining the effects of different modes of coagulation as pre-treatment to membrane filtration of drinking water production in small water systems, Thèse de Magister : Université de Toledo, Espagne, 2004.
- [35] Camp T.R., Rost D.K., Bhosta B.V., Effects of temperature on the rate of floc formation, Journal of AWWA., 1940, Vol.32 n°11, p. 913-927.
- [36] Kennedy C.C., Rapid mixing with HEV static mixers : The effects on aluminium hydroxide precipitation and coagulation with alum, Thèse de Magister : Université d'Alberta, Canada, 2004.
- [37] Ernst M.H., Dans fundamental problems in statistical mechanics, Vol.VI. Edition E.G.D. Cohen, North Holland Publishing Company, Amsterdam., 1985, p.329.
- [38] Klimpel R.C., Hogg R., Journal of Colloids Surface., 1991, 55 p. 279.
- [39] Lu S., Ding Y., Guo J., Kinetics of fine particle aggregation in turbulence, Advances in colloid and interface science., 1998, 78, p. 197-235.
- [40] Von Smoluchowsky M., Z, Phys, Chem., 1917, 92, p. 129.
- [41] Camp T.R., Stein P.C., Velocity gradients and internal work in fluid motion, Journal of the Boston Society of Civil Engineers., 1943, 30, 4, p. 219-237.
- [42] Saffman P.G., Turner J.S., Journal of Fluid Mechanism., 1956, 1, 16.
- [43] Bhuptawat H., Folkard G.K., Chaudhari S., Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating moringa oleifera seed coagulant, Journal of Hazardous Materials, 2006, 142, p. 477-482.
- [44] Ndabigengesere A., Subba Narasiah K., Quality of water treated by coagulation using moringa oleifera seeds, 1998, p. 781-791.
- [45] Site Web [http:// www.moringanews.org/documents/GeneralMoringa.doc](http://www.moringanews.org/documents/GeneralMoringa.doc)
- [46] Bolto B., Gregory J., Organic polyelectrolytes in water treatment, Water research., 2007, 41, p. 2301-2342 .
- [47] Colin F., Contribution à l'étude des phénomènes de floculation, Thèse de Doctorat, Nancy, 1966.
- [48] Boeglin J.C., Mécanisme de floculation des suspensions colloïdales par les hauts polymères synthétiques, Thèse de Doctorat, Nancy, 1969.

CHAPITRE II

LES ARGILES

II.1. Généralités

Le terme « argile » désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [1], ayant dans l'eau ou la solution des sols des propriétés colloïdales (dispersion-floculation-adsorption).

Ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, à structure en feuillet (*phillites*), provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol dépourvus de divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, les caractéristiques physico-chimiques particulières qui sont dues à leur très petite taille, à leur structure philliteuse et la charge négative qu'elles portent (colloïdes électronégatifs), et surtout à l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

II.2. Composition minéralogique

Les principaux composants des argiles sont [2] :

- minéraux argileux (phyllosilicates) $> 60\%$;
- quartz : micro quartz d'origine éolienne, jusqu'à 30% de la roche ;
- calcédoine, opale : forme mal cristallisée et hydratée de la silice ; origine organique (plantes, plancton) ;
- oxydes et hydroxydes de fer : hématite, goéthite ;
- sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
- gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide ;
- carbonates (calcite, dolomite) ;
- matière organique.

II.3. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [3], [4] :

- La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1) ;
- Le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique) ;
- La charge de la couche ;
- Le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, etc.)

Quelques critères secondaires sont [5], [6] :

- Le polytypisme (mode d'empilement) ;
- La composition chimique ;
- Le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

On peut distinguer les argiles de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteuse ou en feuillets) ou mono dimensionnelle (fibreuses).

Les argiles sont classées en groupe de minéraux, qui, eux, sont partagés en espèces minérales.

II.3.1. Argiles phylliteuses

Les particules constituant les argiles phylliteuses, résultent de la juxtaposition de feuillets complexes dont chacun est formé de deux ou trois feuillets élémentaires.

II.3.2. Argiles fibreuses

L'élément fondamental des argiles fibreuses ou les pseudo-phyllites est une fibre élémentaire, constituée par deux rubans sépiolitiques disposés symétriquement, et réunis entre eux par l'intermédiaire d'ions alumine ou magnésium, dont les valeurs excédentaires sont saturées par des ions OH^- qui se logent dans les vides de la maille ou latéralement [7].

Le tableau (II.1) donne la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau II.1 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [1]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T – couche de tétraèdres O – couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T $\uparrow$ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	$\downarrow$ H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

II.4. Les principales familles structurales

En se basant sur les critères cités plus haut, on distingue trois grandes familles de minéraux argileux [8] :

II.4.1. Famille de minéraux à 7Å, type 1/1

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/ O ou 1/1), le représentant de cette famille, de loin le plus important et le plus

commun, est la kaolinite. C'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions isomorphiques.

II.4.2. Famille de minéraux à 10Å, type 2/1

La structure est composée de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, avec la seconde couche tétraédrique renversée par rapport à la première, l'espace interfoliaire est de 10Å.

Les éléments, les plus communs de cette famille, sont entre autres les micas plus ou moins altérés (illites) et la montmorillonite ; ces derniers diffèrent par le mode de liaisons interfeuillets. L'illite ayant une liaison forte, assurée par des ions potassium (K^+) présente une structure plus ou moins stable. Par contre, les montmorillonites qui ont des liaisons interfeuillets très faibles, assurées uniquement par des molécules d'eau polaires présentent des structures très dispersées.

II.4.3. Famille des minéraux à 14Å, type 2/1/1

Les minéraux de ce groupe sont de nature feuilletée, caractérisés par une structure comprenant deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques, placées en « sandwich ».

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais.

Lors d'une substitution, l'équilibre de charge est atteint seulement par la présence des cations échangeables hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflantes.

II.5. Propriétés et rôle des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- La forme et la surface spécifique ;
- La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- La possibilité d'échange ionique.

II.5.1. Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes [9] (figure II.1) :

- En flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à $1/20^{\text{ème}}$ de la longueur ;
- En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à $1/20^{\text{ème}}$ de la longueur ;
- En aiguilles, avec deux dimensions identiques et la troisième beaucoup plus grande (assez rare).

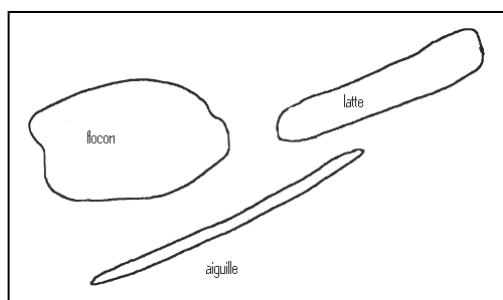


Figure II.1: Forme des particules argileuses

II.5.2. Capacité d'adsorption d'eau

La capacité d'adsorption d'eau varie d'une famille argileuse à une autre.

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (figure II.2). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes.

Les minéraux gonflants ont une structure de base à $10 \text{ \AA}$.

Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou $5.2 \text{ \AA}$ d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95 %.

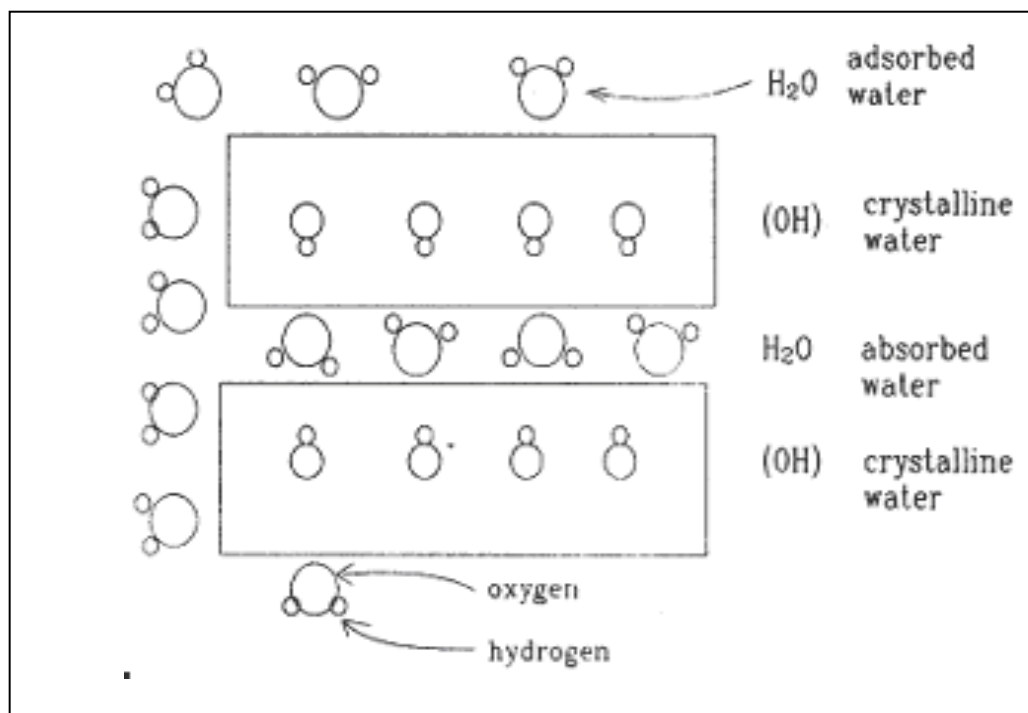


Figure II.2 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses

II.5.3. Charges des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre.

Il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurelle, liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans octaédrique) de signe négatif ;
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou signe négatif [10].

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces [11].

- A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : les ions H^+ se lient davantage par rapport aux ions OH^- , une charge positive se développe (figure II.3).
- A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe. Les ions OH^- se lient davantage que les ions H^+ (figure II.4).
- A l'équilibre, il n'existe pas de capacité d'échange (figure II.5).

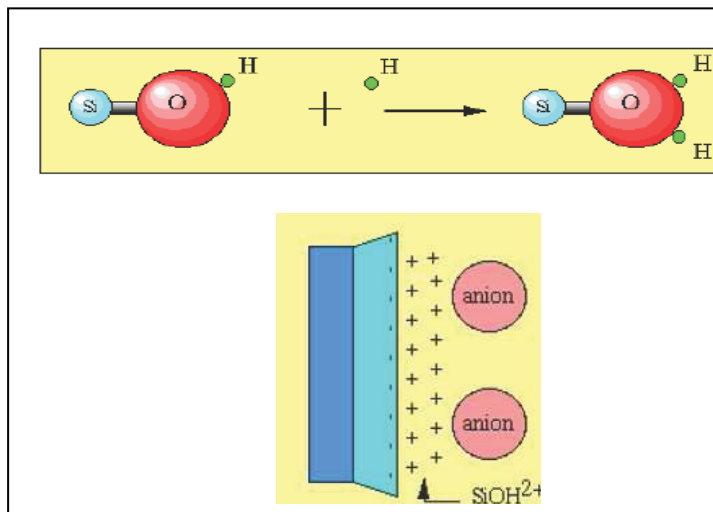


Figure II.3 : Charge de surface argileuse à pH faible

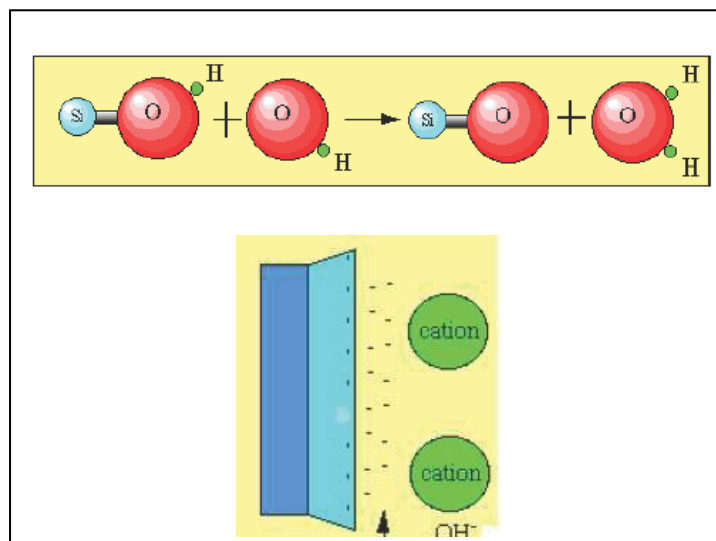


Figure II.4 : Charge de surface argileuse à pH fort

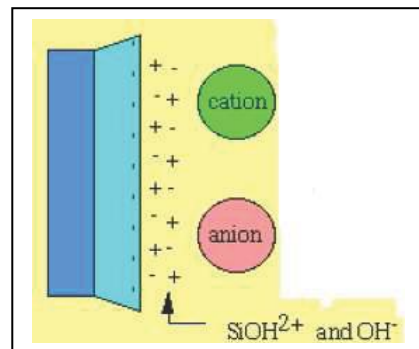


Figure II.5 : Charge de surface argileuse à pH neutre

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles expliquent les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes.

II.6. Caractérisation des montmorillonites

Les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés, mais nous allons maintenant restreindre notre champ d'investigation à la montmorillonite, à la connaissance de ses caractéristiques intrinsèques et de ses propriétés en milieu aqueux.

II.6.1. Origine de la montmorillonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [12]. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, un minéral dont le nom lui fut donné par Dammour et Selevat [13], découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France).

II.6.2. Structure cristallographique de la montmorillonite

La montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes et de grande taille (quelques centaines de nanomètres), le feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann, Marshall et Hendricks [14], [15] a été retenu. La formule de la pyrophyllite est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x(\text{OH})_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits « compensateurs » entre les feuillets.

La demi-maille cristalline à la base des feuillets bi-dimensionnels des smectites est constituée de sept couches atomiques superposées. Le terme de demi maille est employé car la répétition du motif dans la direction (001) nécessite la prise en compte de deux feuillets, or la distance interfoliaire est plus liée à la texture qu'à la structure cristallographique. La demi-maille se décompose en une couche d'octaèdre comprise entre deux couches de tétraèdres. On peut également la décomposer en une couche médiane d'oxyde métallique comprise entre deux couches de silice (figure II.6).

Un feuillet est constitué d'un enchaînement de demi-mailles dans les directions x et y. Les périodes de la demi-maille élémentaire proposées par Hofmann et al. [14], [15] sont : $a = 5.10$ angströms et $b = 8.83$ angströms.

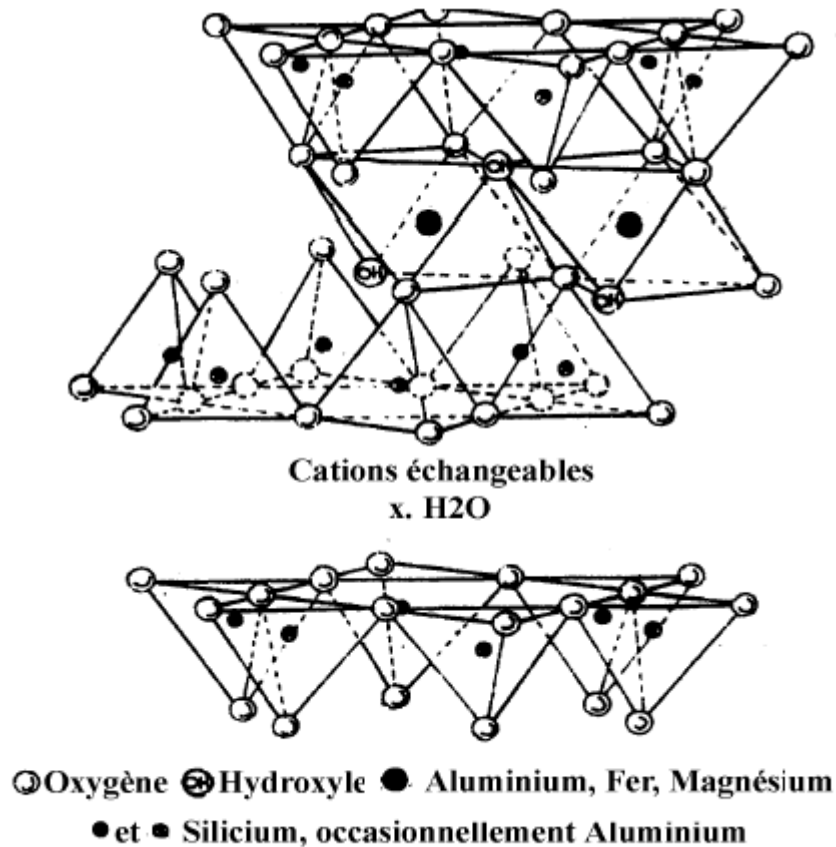


Figure II.6 : Structure cristallographique de la montmorillonite [16]

II.6.3. Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Ces différentes unités structurales sont présentées schématiquement sur la figure (II.7).

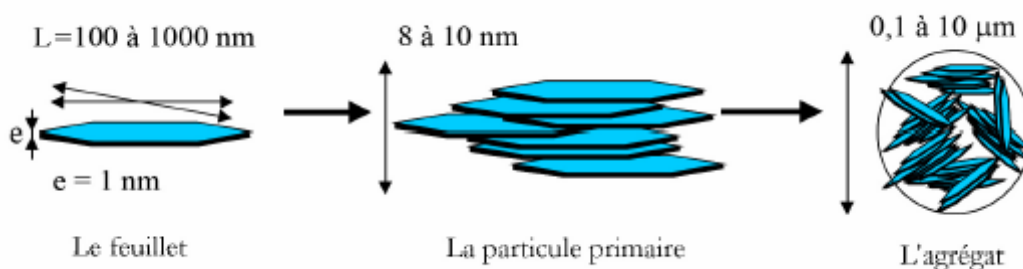


Figure II.7 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [17]

Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron.

Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0.3 à 0.4 électrons par maille [18].

Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium.

La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nm d'épaisseur [19], [18], [8].

L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns.

II.6.4. Caractéristiques physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de la façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles

II.6.4.1. Propriétés de gonflement

Une des particularités remarquables des argiles bentoniques est la facilité de gonflement dans l'eau, pour former des masses gélatineuses. Ce gonflement est dû à l'insertion des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, se traduisant par la modification de la distance entre les feuillets en provoquant un écartement de ceux-ci d'une part, et, d'autre part, par la pénétration des molécules organiques ou de certains cations.

La bentonite est caractérisée par un pouvoir de gonflement considérable de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial. Ce gonflement ou hydratation interne de montmorillonite permet des réactions entre les ions situés dans les intervalles, entre les feuillets et les ions présents dans le milieu dispersif.

II.6.4.2. Propriétés de dispersion

La propriété commune à toutes les argiles est leur faculté de disperser au contact de l'eau, pour former des suspensions plus ou moins stables.

Les associations entre particules d'argiles sont un facteur important, car elles influent sur les caractéristiques essentielles comme la viscosité, le rendement et le filtrat.

II.6.4.3. Propriétés colloïdales

La surface externe du paquet de feuillets attire les molécules d'eaux qui permettent l'hydratation superficielle des cristaux.

En phase aqueuse, ces cristaux se transforment en micelles, qui assurent à la suspension argileuse une stabilité variée avec la nature des molécules présentes dans le liquide dispersif.

La micelle se trouve constituée d'une granulée négative, une sorte de macro-anion formée d'un noyau argileux tapissé d'ions O^{2-} et OH^- fortement liés, autour desquels gravitent des ions positifs (H^+ ou ions métalliques) .

Ces particules hydratées sont soumises à deux forces antagonistes :

- Forces d'attraction moléculaire (Van der Waals).
- Des forces de répulsion.

Si les forces de répulsion l'emportent sur les forces d'attraction, on a une défloculation et la suspension est stable. Dans le cas contraire, les particules ont tendance à s'agglomérer, il y a alors floculation.

II.6.4.4. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 g (meq /100 g) [20].

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

II.6.5. Propriétés particulières de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile qui présente un certain nombre de propriétés particulières :

- La cohésion entre les feuillets est faible et le clivage est aisé et spontané dans l'eau, il y a, donc, une grande dispersion.
- Lorsqu'il n'y a pas clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter. Cette propriété de gonflement est spécifique.
- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande et plus particulièrement vis-à-vis des ions OH^- . La sensibilité au pH basique est, donc, importante.
- D'une façon générale, les suspensions de montmorillonite, qui sont sensibles à la valeur du pH, à la nature des électrolytes et à leur concentration, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales. C'est pourquoi, on parle souvent de colloïdes argileux.

II.6.6. Comportement de la montmorillonite en solution aqueuse

Pour bien comprendre le comportement des montmorillonites en suspension, il est nécessaire de modéliser les interactions entre feuillets et de cerner les différents paramètres influant sur la stabilité des colloïdes. Le modèle de la double couche électrique et la théorie de DLVO sont les plus utilisés pour décrire la stabilité colloïdale des particules chargées.

II.6.6.1. Modèle de la double couche électrique

Le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de montmorillonite est lié aux dimensions et aux interactions entre les doubles couches électriques existant autour de chaque particule.

Les feuillets de montmorillonite sont chargés négativement du fait des substitutions isomorphes inhérentes à leur structure cristalline. Les cations compensateurs, bien qu'hydratés, sont attirés par la surface négative des feuillets. D'après Israelachvili [21], la population des cations attirés par la surface pour rétablir l'électroneutralité au voisinage de celle-ci peut être séparée en deux couches. Une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche de Stern, et une couche de cations mobiles au voisinage de la surface appelée couche diffuse. La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan d'Helmholtz ou plan de cisaillement. L'ensemble de ces deux couches constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique.

L'évolution de la concentration en ions et celle du potentiel électrique, en fonction de la distance à la surface de la particule est représentée schématiquement sur la figure (II.8).

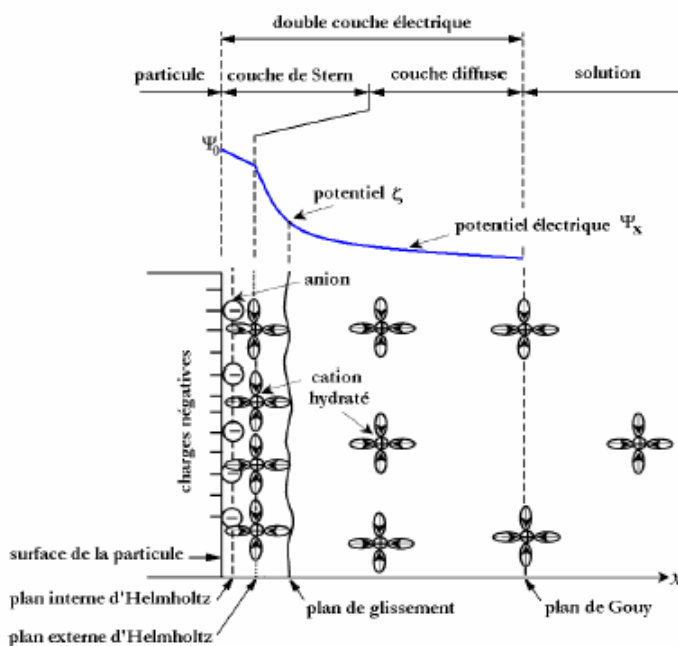


Figure II.8 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [22], [23]

Le potentiel électrique vaut Ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan d'Helmholtz est le potentiel ζ (potentiel zêta). Au-delà du plan d'Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy-Chapman (équation II.1) [24], [25]. A une distance infinie du feuillet, le potentiel s'annule puisque l'électroneutralité est respectée dans la solution.

L'épaisseur de la double couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Cette double couche offre aux particules argileuses

leur stabilité en dégageant un effet répulsif lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre. On comprend donc que l'augmentation de la concentration en électrolyte aura tendance à précipiter la floculation de la suspension en réduisant l'épaisseur de la double couche électrique garante de la stabilité des particules.

$$\Psi_x = \zeta \exp[-k(x)] \quad (\text{II.1})$$

où :

Ψ_x : valeur du potentiel à une distance x du plan d'Helmholtz

ζ : potentiel zêta, valeur du potentiel au plan d'Helmholtz

k^{-1} : épaisseur de la double couche électrique ou longueur de Debye

On comprend donc que l'augmentation de la concentration en électrolyte aura tendance à précipiter la floculation de la suspension en réduisant l'épaisseur de la double couche électrique garante de la stabilité des particules. Ce phénomène est schématisé sur la (figure II.9).

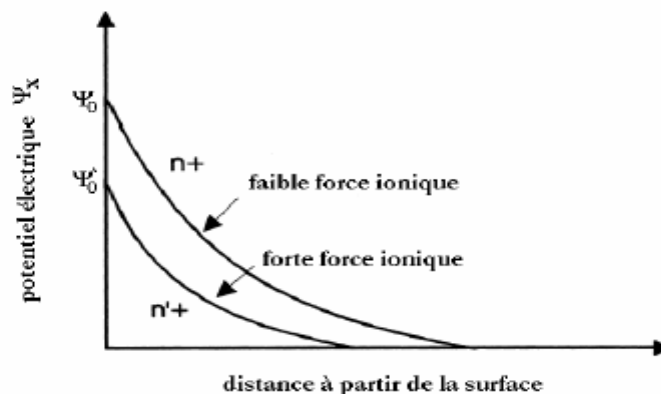


Figure II.9 : Représentation schématisée de la chute de potentiel de surface Ψ_0 et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique [26]

II.6.6.2. Théorie de DLVO

Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) [27]. Cette théorie de DLVO décrit les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives développées par les doubles couches électriques et les forces attractives de Van der Waals.

Le potentiel répulsif (V_r) est créé par les interactions entre les doubles couches diffuses de deux particules s'approchant l'une de l'autre. Ce potentiel répulsif décroît exponentiellement lorsqu'on augmente la distance entre particules, et l'amplitude de la répulsion est réduite lorsque la concentration en électrolyte augmente. Cette théorie considère que les particules ne sont pas hydratées et qu'il n'y a, donc, pas de force répulsive additionnelle quand deux particules s'approchent en milieu aqueux.

Le potentiel attractif (V_a) est dû aux forces de Van der Waals. Dans les systèmes colloïdaux, les forces de dispersion de London (forces attractives dues à des dipôles instantanés que

créent les fluctuations des nuages électroniques des atomes) représentent la quasi-totalité des forces attractives de Van der Waals.

La somme de ces potentiels attractifs et répulsifs peut présenter différents profils en fonction de la concentration en électrolyte et de la température de la suspension. Ces deux paramètres vont conditionner la stabilité de la suspension et son mode de coagulation ou de floculation. L'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire est schématisée par la figure (II.10). La hauteur de la barrière énergétique $\Psi_{\max}$ détermine la stabilité de la suspension. Sur cette figure, a représente le rayon d'une particule et r la distance au centre de la particule.

Pour de faibles forces ioniques (cas A sur la figure) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire $\Psi_{\max}$ est élevé plus la suspension est stable.

Pour des forces ioniques modérées (cas B sur la figure), la courbe présente un maximum primaire $\Psi_{\max}$ et un minimum secondaire $\Psi_{\sec}$. Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées. L'état de floculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond ($-\Psi_{\sec} / KT \approx 1$). Par contre, si ($-\Psi_{\sec} / KT > 20$), le minimum secondaire est beaucoup plus profond et la suspension est fortement floculée.

Pour des forces ioniques élevées (cas C sur la figure), la courbe ne présente plus de maximum. Les particules floculent très rapidement et de façon irréversible. La distance entre particules correspond alors au minimum primaire $\Psi_{\min}$. La suspension est dans un état de coagulation.

II.6.6.3. Modes d'association des particules de montmorillonite

Une charge en suspension se trouve généralement soit sous forme agglomérée soit sous forme d'une dispersion stable. Le cas des montmorillonites est plus complexe.

Si la concentration en montmorillonite est suffisamment importante (à partir de 3% en masse environ, pour une montmorillonite sodique), la floculation des particules d'argile peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. De nombreux auteurs se sont intéressés à ce phénomène. Ils ont essayé de mettre en évidence expérimentalement, et de comprendre à travers la théorie de DLVO, la nature des interactions entre particules et la structure de la suspension lors du gel. Cependant, aucune théorie ne semble encore unanimement acceptée.

Les particules de montmorillonite s'organisent toujours dans une structure correspondant à un minimum d'énergie libre.

La dispersion stable de la montmorillonite sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires est liée à l'absence d'interactions entre les différentes entités, dont les doubles couches électriques se repoussent mutuellement. On obtient cette dispersion pour des suspensions très diluées.

Pour de plus fortes concentrations en montmorillonite, trois différentes formes d'association des particules pouvant prendre place lors de la floculation de la suspension ont été décrites par Van Olphen [28].

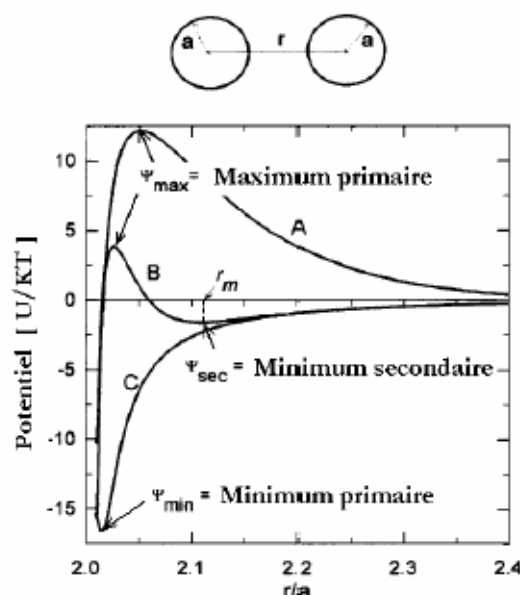


Figure II.10 : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculé (B) et coagulé (C) [29]

- **L'organisation face à face**

Elle est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets lorsque les deux doubles couches coalescent et que les feuillets ne sont plus séparés que par une couche médiane de cations positifs.

Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de moins de 20 angströms.

- **Les organisations bord / face et bord / bord**

Les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère, c'est-à-dire que selon le pH de la solution, ils peuvent être chargés positivement ou négativement.

Sous certaines conditions de pH, les bords des feuillets et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces électrostatiques attractives. Elles permettraient la construction d'organisation de type « château de cartes ». Cette organisation, initialement proposée par Hofmann, permet de piéger beaucoup plus d'eau que l'agrégation, et conduit à une structure continue similaire à un gel.

Ces différentes organisations sont représentées schématiquement sur la figure (II.11).

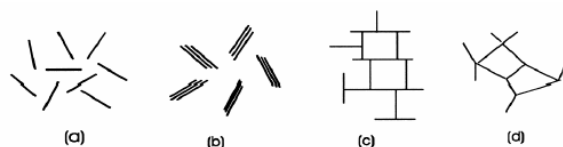


Figure II.11 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonites en suspension: (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [28]

II.6.7. Nature et origine des bentonites algériennes

En Algérie, les gisements bentonitiques les plus importants économiquement se trouvent à l'ouest du pays. On relève, en particulier, la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'Zila) avec de réserves de deux millions de tonnes [30].

Références bibliographiques

- [1] Bouras O., Propriétés adsorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat : Université de Limoges, 2003.
- [2] Site Web [http:// www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm](http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm).
- [3] Jouenne C.A., Traité de céramiques et matériaux minéraux, Ed Septima, 1990.
- [4] Caillere S., Minéralogie des argiles, tome I et II, Ed Masson, 1982.
- [5] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course notes N° 22.Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa,USA, 1988.
- [6] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in clay science 1, Handbook of clay science, chapter 1, Elsevier, 2006.
- [7] Djaoud L., Traitement de la bentonite de magnia en vue de son utilisation dans la boue de forage, mémoire de fin d'étude d'ingénieur : USTHB, Alger, 1996.
- [8] Jozja N., Etude de matériaux argileux albanais.Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat : Université d'Orléans, France, 2003.
- [9] Velde B., Origin mineralogy of clays, clays and the environment, springer, 1995.
- [10] Sposito G., Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, chimica, 1989., 43, p. 169-176.
- [11] Johnston C.T, Tombacz E., Surface chemistry of soil minerals, Journal of Soil Science Society America., 2002, p. 37–67.
- [12] Grim R.E., Guven N., Bentonites developments in sedimentology, vol.24. Elsevier, Amsterdam., 1978, p. 256.
- [13] Damour A., Salvétat D., Et analyses sur un hydrosilicate trouvé à Montmorillon (Vienne). Annales de physique et de chimie., 1847, série 3, p. 376-383.
- [14] Hofmann U., The crystal structure and the swelling of montmorillonite: Zeits, Krist, 86A., 1933, p. 340-348.
- [15] Hendricks S.B., Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations, Jou.Amer.Chem.Soc., 1940, 62, p. 1457-1464.
- [16] Grim R.E., Clay mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 2nd edition, 1968, p. 596.
- [17] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.F., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors., 2004, 25, p. 207-219.
- [18] Le Pluar L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat : Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2002.
- [19] Mathieu-Sicaud A., Mering J., Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. Bull.Soc.Franc.Miner.Crist, 1951, 74, p. 439-455.
- [20] Wakim J., Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses, Thèse de doctorat : Ecole nationale supérieure des mines de paris, France, 2005.
- [21] Israelachvili J., Intermolecular and surface forces, Academic Press Limited, 1992.
- [22] Guven N., Pollastro R.M., Clay water interface and its rheological implications, vol.4.CMC workshop lectures. The clay minerals society. Boulder, Colorado, USA, 1992.
- [23] Li H., Wei S., Qing C., Yang J., Discussion on the position of the shear plane, Journal of Colloide and interface Science, 2003, 258, p. 40-44.
- [24] Gouy M.G., Sur la contribution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, Journal of Physics –Radium, Paris., 1910, 9, p. 457-468.
- [25] Chapman D.L., A contribution to the theory of electrocapillarity., 1913, 6, p.475-481.
- [26] Luckham P.F., Rossi S., Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Journal of Colloid Interface Science., 1999, 82, p. 43-92.

- [27] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, New York, 1948.
- [28] Van Olphen H., Internal mutual flocculation in clay suspension, Journal of Colloid and Interface Science., 1964, 19, p. 313-322.
- [29] Yang M., Neubauer C.M., Jennings H.M., Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from past. Advanced cement based materials., 1997, 5, p.1-7.
- [30] Abdelouhab C., Ait Amar H., Obretenov T.Z., Gaid A., Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north –western algeria, analisis., 1988, 16, p. 292-299.

**MATERIEL ET METHODES
CARACTERISATION
DE
L'ARGILE**

III.1. Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude expérimentale est multiple :

- Caractériser le matériau utilisé au cours de notre étude (argile) ;
- Etudier l'efficacité d'élimination de l'argile contenue dans les eaux synthétiques par coagulation-floculation ;
- Déterminer les conditions optimales (concentration de coagulant, pH, vitesse d'agitation, temps d'agitation, temps de décantation, concentration du floculant), en utilisant deux coagulants, à savoir : le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, et avec ajout de polymères synthétiques au moyen du jar-test.

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des méthodes que nous avons utilisées pour la détermination des caractéristiques de notre matériau ainsi que celles des mesures effectuées au cours de nos expériences.

III.2. Caractérisation de l'argile

III.2.1. Origine de l'argile

L'argile que nous avons utilisée est de type bentonitique (bentonite de charge industrielle) récupérées à l'état brut de l'entreprise nationale des produits miniers non-ferreux et des substances utiles (E.N.O.F), c'est une argile qui provient du gisement de Mostaganem.

III.2.2. Caractéristiques physico-chimiques et structurales de l'argile

Le but de cette partie est d'examiner les propriétés physico-chimiques et structurales de la bentonite naturelle.

III.2.2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de la bentonite sont présentées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'argile [1]

Caractéristiques	Description
- Humidité (%)	10
- Densité (g/cm ³)	0.5
- Acidité max. (%)	0.15
- pH	9
- Pouvoir décolorant (%)	95-98
- Surface spécifique (m ² /g)	35.21
- Granulométrie (%) :	
< 150 µm	100
< 80 µm	99
< 53 µm	93

III.2.2.2 Caractéristiques Chimiques et structurales

Dans le but de préciser la nature et le groupe d'argile, nous avons effectué les analyses suivantes :

- Diffraction aux rayons X (DRX)
- Analyse chimique
- Spectrométrie Infrarouge (IR)

III.2.2.2.1 Diffraction des rayons X (D.R.X)

Les très faibles longueurs d'onde des rayons X (émis par une anticathode) permettent d'atteindre les plus petits édifices de la matière qui sont à l'échelle de 1 Å. Que ce soit des cristaux naturels ou synthétiques, ces rayonnements permettent de déterminer avec précision la fraction cristalline du minéral [2]. Il est à noter que les diffractogrammes obtenus constituent de véritables fiches d'identité du minéral.

• Principe de la méthode

L'échantillon est mis dans un goniomètre qui tourne autour d'un axe vertical. Un faisceau monochromatique de rayonnement X frappe l'échantillon (atomes du solide).

Les électrons excités passent d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur avec absorption d'énergie, d'autres électrons des orbitales superficielles tombent sur les orbitales libres en émettant des rayons X caractéristiques. Chaque transition d'électron correspond à une émission d'une raie.

La longueur d'onde de l'énergie diffractée sous un angle pour radiation normale obéit à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = \lambda n \quad (\text{III.1})$$

avec :

- θ : angle de diffraction
- d : distance réticulaire
- λ : longueur d'onde
- n : numéro d'onde

• Appareillage

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudres automatique de marque « Philips », comprenant essentiellement un générateur de haute tension PW 1730, un goniomètre vertical PW 1050 et une baie de mesure à microprocesseur PW 1710. L'ensemble est piloté par un PC doté d'un logiciel d'exploitation « Brucker-AXS ».

• Préparation des poudres

L'échantillon est broyé dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre fine qui est ensuite séchée. A ce stade, la poudre atteint une granulométrie moyenne de 10 à 50 µm. L'échantillon est ensuite aggloméré par pressage pour obtenir une surface bien plane.

- L'analyse de diffraction X a été effectuée au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par diffractométrie de poudre automatique.

La figure (III.1) représente le diffractogramme obtenu pour l'argile. Celui-ci montre que le minéral argileux prédominant est la montmorillonite avec une faible quantité d'illite et des minéraux non argileux, considérés comme des impuretés cristallines comme le quartz, le feldspath et la calcite.

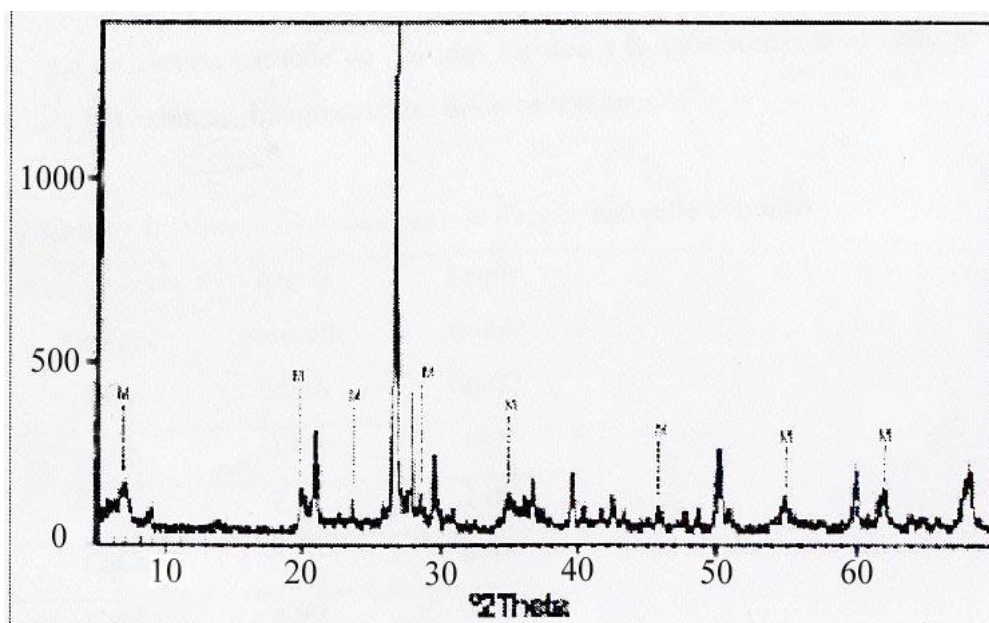


Figure III.1 : Diagramme de diffraction de l'argile

III.2.2.2.2 La fluorescence X

La fluorescence X est une technique spectrométrique de l'analyse chimique, elle donne des renseignements quantitatifs et qualitatifs sur la composition élémentaire des solides.

- **Principe de la méthode**

Un faisceau de rayon X est dirigé sur l'échantillon à analyser provoquant l'émission par ce dernier des radiations X secondaires, appelées radiations de fluorescence dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques de chaque élément contenu dans l'échantillon. Ces radiations sont dirigées vers un cristal analyseur qui sépare les diverses longueurs d'ondes de fluorescences X présentes et les envoie vers un détecteur.

A certains angles correspondant à diverses longueurs d'ondes, un pic est obtenu. L'angle est fonction de l'élément spécifique et son intensité est proportionnelle à la concentration de l'échantillon.

L'analyse chimique de la bentonite a été effectuée à l'office national de recherche géologique et minière (O.R.G.M).

Les résultats des teneurs en éléments d'oxydes sont donnés en pourcentage (Tableau III.2)

Généralement, on attribue le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 2 et 3.5 comme indice caractéristique de la montmorillonite.

Il ressort des résultats obtenus que l'argile étudiée appartienne à la famille montmorillonite avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ égale à 3.42

Les résultats relatifs à la composition chimique de l'argile montrent que les constituants prédominants sont la silice et l'alumine.

Tableau III.2 : Composition chimique de l'argile

Eléments	Composition chimique (%)
- SiO ₂	65.16
- Al ₂ O ₃	19.0
- Fe ₂ O ₃	2.47
- CaO	3.41
- MgO	1.99
- Na ₂ O	0.44
- K ₂ O	0.62
- TiO ₂	0.26
- MnO	0.06
- P ₂ O ₅	< 0.01

III.2.2.2.3 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

- **Principe de la méthode**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge s'étend de 400 et 4000 cm⁻¹ et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

- **Mode opératoire**

La méthode de préparation consiste à broyer un mélange de 0.13 mg de bromure de potassium pur avec quelques grains de produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi une pastille solide transparente, qui est ensuite fixée sur un support, puis placée sur le trajet du faisceau.

Les différents spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre de marque « Thermo Nicolet - AVATAR 330 FT-IR ». La Figure (III.2) donne celui de l'argile bentonitique.

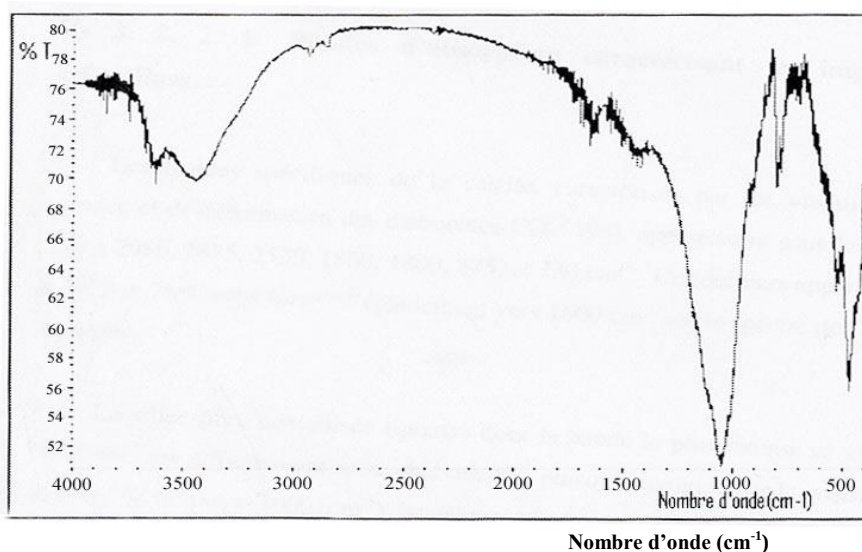


Figure III.2 : Spectre IR de l'argile

a) Bandes d'absorption de la phase argileuse

Les plus importantes liaisons rencontrées dans la structure des argiles bentonitiques sont de type : Si-O, Si-O-M, M-OH (M = Al, Fe) ainsi que le groupement OH [3], [4].

- **Liaison Si-O**

La bande la plus intense de la liaison Si-O apparaît dans le spectre de l'argile à 1050 cm^{-1} ; celle-ci est, généralement, située dans le cas de la montmorillonite à 1100 cm^{-1} , ce faible déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence d'ions trivalents Al en sites tétraédriques substitués au silicium et d'ions Fe^{2+} ou Mg^{2+} en sites octaédrique.

- **Liaison Si-O-M**

Dans la montmorillonite, les vibrations de valence de déformation Si-O-Al se manifestent par un pic à 520 cm^{-1} et elle est de même dans notre échantillon.

- **Liaison O-H et H-OH**

Les vibrations dues aux hydroxyles se définissent dans trois domaines :

- Les bandes localisées à 1632 et 1649 cm^{-1} caractérisent la déformation de la liaison H-OH et correspondent aux molécules d'eaux adsorbées entre les feuillets. Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande à 3420 cm^{-1} ;
- La bande située dans l'intervalle $3300 - 3800\text{ cm}^{-1}$ caractérisant la montmorillonite correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à $1(\text{Al}) + 1(\text{Mg})$ à 3610 cm^{-1} .

b) Bandes d'absorption caractérisant les impuretés cristallines

Les bandes spécifiques de la calcite, caractérisée par les vibrations de valence et de déformation des carbonates CO_3^{2-} , apparaissent sous forme de pics à 2980, 2875, 2520, 1800, 875 et 730 cm^{-1} . Ces derniers pics apparaissent à 2920 et 2850 cm^{-1} sous forme d'épaulement vers 1600 cm^{-1} sur le spectre.

La silice libre cristallisée (quartz) dont la bande la plus intense se situe à 1080 cm^{-1} est difficilement mise en évidence, puisque masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1000 cm^{-1}), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice.

III.3. Produits et réactifs

1) Sulfate d'aluminium

Le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) utilisé est de qualité analytique. La solution mère est préparée quotidiennement dans de l'eau distillée à 10 g/L. Cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

2) Chlorure ferrique

Le chlorure ferrique que nous avons utilisé est une solution aqueuse rouge brun de formule chimique FeCl_3 commercialisé par « Fluka Chimika », ayant un degré de pureté de 30% et une concentration massique égale à 135.02 g/L.

3) Polyélectrolytes

Plusieurs polymères ont été utilisés au cours de notre travail. Il s'agit de produits Zetag et Magnafloc fournis par la société « Ciba specialty chemicals-France ».

Les réactifs Zetag et Magnafloc sont des produits synthétiques, d'un poids moléculaire élevé, solubles dans l'eau, à base d'acrylamide et de ses copolymères. La gamme des polyélectrolytes de ses séries couvre une large étendue de poids moléculaires et charges ioniques, ce qui permet la floculation efficace de divers types de substrats.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces produits sont données dans le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques des flocculants synthétiques [5]

Produit	Forme	Matière Active (%)	Ionicité	Poids moléculaire s	pH d'utilisation
- Zetag 7587	Microbilles	100	Très fortement cationique	3	4 - 10
- Zetag 7632	Poudre	100	Moyennement cationique	3	4 - 10
- Zetag 7633	Poudre	100	Fortement cationique	3	4 - 10
- Zetag 7692	Poudre	100	Faiblement cationique	4	4 - 9
- Magnafloc155	Poudre	100	Anionique moyen	3	4 - 11
- Magnafloc919	Poudre	100	Anionique fort	5	4 - 11
- Magnafloc351	Poudre	100	Non ionique	3	4 - 11

- **Mode de préparation**

Dans un flacon sec de 200 mL, on ajoute 0.5 g de Zetag ou de Magnafloc, puis 3 mL d'éthanol.

On verse rapidement 97 mL d'eau distillée à une température inférieure à 40°C et on ferme immédiatement le flacon avec la paume. On agite vigoureusement pendant 10 à 15 s.

Pendant l'heure qui suit, des agitations intermittentes complèteront la préparation de la solution. On obtient ainsi une solution de 0.5%.

On ajoute 1 mL de la solution mère dans un bêcher contenant 10 mL d'eau distillée, on agite le contenu à l'aide d'une baguette en verre pendant 1 à 2 min, puis de façon intermittente pendant 20 à 30 min, on obtient ainsi une solution fille de 0.05%.

4) Autres réactifs

Des solutions de NaOH (1N) et HCl (1N) sont préparées afin d'ajuster le pH durant l'opération de coagulation-floculation.

5) Divers

Toute la verrerie est nettoyée avec un mélange sulfochromique, puis rincée à l'eau distillée.

III.4. Préparation des échantillons d'eau synthétique

III.4.1. L'eau synthétique contenant la bentonite

L'eau synthétique bentonitique a été préparée à partir de l'eau de robinet et de l'argile (argile de charge industrielle de Mostaganem), sous forme de poudre grise, qui est une source de turbidité de l'eau étudiée.

5 g de bentonite sont mélangés à 1 L d'eau de robinet et mis sous agitation magnétique pendant 24 h, afin d'homogénéiser la solution. Après une décantation de 30 min, seul le surnageant est prélevé pour préparer l'échantillon d'eau synthétique.

Des solutions filles sont préparées par dilution avec de l'eau du robinet. La suspension ainsi obtenue a une concentration de 2.5 g/L et une turbidité de l'ordre de 100 NTU, celle-ci restant fixe au cours de notre étude.

Le tableau (III.4) donne les différentes caractéristiques physico-chimiques de l'eau synthétique utilisée.

III.5. Méthodes de mesure

Les analyses effectuées au cours de nos expériences sont basées sur la détermination de paramètres globaux, afin d'évaluer l'efficacité du traitement.

Ces paramètres sont : la mesure de la turbidité, du potentiel zêta, du pH, du fer résiduel et de l'aluminium résiduel.

III.5.1. pH

Le pH représente une notion importante pour l'agressivité de l'eau, il joue aussi un rôle considérable sur l'efficacité de la coagulation.

Le principe de mesure du pH consiste à mesurer la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongeant dans la solution. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique, modèle « HI 8314 D – HANNA instruments ».

III.5.2. Turbidité

La turbidité est un paramètre qui mesure l'aspect plus ou moins trouble de l'eau ; elle est due à la présence de diverses matières en suspension d'origine minérale (argile) ou organique (substances humiques).

Techniquement, la turbidité correspond à la propriété optique de l'eau permettant à la lumière incidente d'être diffractée ou absorbée par des particules plutôt que transmise en ligne droite à travers un échantillon.

L'importance de ce paramètre vient du fait que celui-ci donne une indication sur la qualité des eaux brutes ainsi que sur la qualité de leur traitement. La turbidité est aujourd'hui le meilleur paramètre indicateur d'efficacité de la clarification.

- **Principe :** Le principe de mesure de la turbidité est basé sur une méthode néphélométrique : un liquide trouble s'éclaire vivement lorsqu'il est traversé par un faisceau lumineux, c'est le phénomène dit de Tyndall, dû aux particules insolubles en suspension diffusant latéralement une partie des rayons lumineux.

L'intensité de la lumière diffractée dépend de certains facteurs. Elle est liée au nombre et à la dimension des particules, à leur indice de réfraction ainsi qu'à celui du liquide dans lequel elles sont en suspension. Elle est fonction aussi de la longueur d'onde de la lumière incidente et de la direction de l'observation. L'intensité de la lumière diffractée par les particules sphériques de substances non absorbantes est donnée par la formule de Rayleigh [6] :

$$I = I_0 K \frac{Nv^2}{\lambda^4} \sin^2 \phi \quad (\text{III.2})$$

avec :

I : Intensité de la lumière « Tyndall » dans une direction faisant un angle Φ avec le faisceau initial ;

I_0 : Intensité du rayon initial ;

N : Nombre de particules causant la déviation dans le volume éclairé ;

v : volume des particules ;

λ : longueur d'onde de la radiation utilisée.

En règle générale, en néphélométrie, on utilise des suspensions de formazine comme étalon. Il est, cependant, difficile de corréler la turbidité à une concentration massique des solides car la taille, la forme et l'indice de réfraction influent sur la diffusion de la lumière et sont liés avec la masse. C'est pourquoi la turbidité est évaluée en unités néphélométriques de turbidité (NTU) et non en termes de concentration de matières en suspension (MES).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée après siphonage de l'eau décantée. L'appareil utilisé est un turbidimètre de marque « LP-2000 HANNA instruments ».

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau synthétique de bentonite

Paramètres	Suspension de bentonite
- Température (°C)	20
- pH	7.79
- Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	826
- Turbidité (NTU)	100
- HCO_3^- (mg L^{-1})	286
- CO_3^{2-} (mg L^{-1})	0
- NO_3^- (mg L^{-1})	3.89
- NO_2^- (mg L^{-1})	0.197
- SO_4^{2-} (mg L^{-1})	119
- Mg^{2+} (mg L^{-1})	23
- Ca^{2+} (mg.L^{-1})	58
- Na^+ (mg.L^{-1})	10
- K^+ (mg.L^{-1})	0
- NH_4^+ (mg.L^{-1})	0.008
- Matière organique ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)	1.1
- SiO_2 (mg.L^{-1})	4
- PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	0.06
- MES 105°C (mg.L^{-1})	99
- MES 600°C (mg.L^{-1})	86
- Fe^{3+} (mg.L^{-1})	0.577
- Al^{3+} (mg.L^{-1})	1.56
- ζ (mV)	-30.9

III.5.3. Potentiel zêta (ζ)

Le potentiel zêta est la mesure de la charge électrocinétique qui entoure les particules en suspension. La réduction de cette charge permet d'obtenir un abattement considérable des colloïdes [7]. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil Zetsizer, modèle « Malvern ».

L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'une solution de latex ayant un potentiel zêta de -50 mV.

III.5.4. Fer résiduel

Les analyses du fer résiduel dans l'eau décantée sont effectuées par spectrométrie d'absorption atomique sur un appareil modèle « SEPCT AA 110 », à une longueur d'onde de 324.8 nm avec une flamme acétylène-air oxydante.

III.5.5. Aluminium résiduel

La détermination de l'aluminium résiduel dans l'eau décantée est effectuée par ICP (Inductively Coupled Plasma) sur un spectromètre d'émission optique modèle « Perkin Elmer » à une longueur d'onde de 396.153 nm.

III.6. Technique expérimentale

III.6.1. Jar-test

Le jar-test, par sa simplicité d'emploi et une bonne reproductibilité des résultats en font un appareil bien adapté à l'étude de la coagulation-floculation.

Le jar-test que nous avons utilisé, de marque « VELP SCIENTIFICA JLT4 », est constitué d'un moteur à vitesse variable (0-300 tr/min) qui entraîne 4 agitateurs à palettes rectangulaires à hélices (75 mm x 25 mm x 1 mm) (figure III.3). Des béchers transparents de 1 L contenant l'eau à traiter sont déposés sur une plaque munie d'un éclairage.



Figure III.3 : Dispositif expérimental de coagulation-floculation (Jar-test).

III.6.2. Protocole expérimental

Le protocole retenu s'inspire des méthodes standards. Néanmoins, les temps étant laissés à l'appréciation de l'opérateur, nous avons retenu dans le cadre de notre étude le protocole suivant :

a) Suspension de bentonite

Après avoir rempli chacun des béchers de 400 mL d'eau à traiter, les échantillons sont mélangés à grande vitesse (200 tr/min). Le coagulant est ensuite ajouté à des doses croissantes. La vitesse du mélange est maintenue pendant 2 min. L'ajustement de pH se fait juste après l'injection du coagulant par adjonction d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH.

Cette étape, est suivie d'une agitation lente (floculation) effectuée à 35 tr/min, dont la durée est de 24 min et au cours de laquelle la croissance du floc se poursuit. Les pales d'agitation sont ensuite retirées délicatement de l'eau. Après une décantation de 4 min, on prélève environ 50 mL du surnageant pour effectuer des mesures de turbidité, pH, potentiel zêta, fer résiduel et aluminium résiduel.

III.6.3. Présentation des résultats

Les résultats sont exprimés en fonction du pourcentage d'efficacité d'élimination de la turbidité.

$$E (\%) = (\text{turbidité}_{\text{initiale}} - \text{turbidité}_{\text{finale}}) / (\text{turbidité}_{\text{initiale}}) \times 100$$

III.7. Conclusion

A l'issue de cette étude préliminaire de caractérisation de la bentonite, nous pouvons conclure que celle étudiée présente un intérêt évident. Son état finement broyé la prédestine à un emploi facile et lui confère une aire spécifique importante. Sa composition chimique révèle son caractère montmorillonitique, une proportion à peu près de 80% qui permet de la classer parmi les argiles gonflantes, propriété très importante dans le cas d'utilisation de l'argile comme matrice d'accueil pour les espèces chimiques. A l'état naturel, cette bentonite présente un pH basique, probablement dû à la présence de Feldspath potassique et calco-sodique.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique « Bental », ENOF Algérie.
- [2] Baron A., Bernard A., L'analyse minéralogique des sols argileux, Editions Eyrolles, 1971, p.93.
- [3] Farmer V.C., The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, 1979, p.539.
- [4] Salerno P., Asenjo M.B., Mendioroz S., Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta.*, 2001, 379, p.101-109.
- [5] Fiche technique « *Ciba Speciality Chemicals, France* ».
- [6] Rodier J., L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7^{ème} édition, Dunod Edition, 1984, p.68-78.
- [7] Riddick T.M., Zeta potential and its application to difficult waters, Journal of American Water Works Association., 1961, p.1007-1030.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Influence de la concentration du coagulant et du pH sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

IV.1.1. Détermination de la concentration optimale du coagulant avant ajustement du pH

Au cours de cette partie, nous avons étudié l'influence de la dose du coagulant sur le rendement d'élimination de la turbidité de la suspension de bentonite.

Des essais de coagulation-décantation préliminaires sont effectués à l'aide d'un banc de coagulation type « jar-test » pour approcher la concentration optimale correspondant aux meilleurs taux d'abattement de la turbidité.

Deux types de coagulants ont été étudiés, à savoir : le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine. La stabilité de la bentonite a été également vérifiée.

Des doses croissantes de coagulant allant de 50 à 100 mg/L sont introduites dans les différentes solutions ; la turbidité initiale de la suspension de bentonite est toujours fixe et égale à 100 NTU.

Aucun ajustement de pH n'a été effectué, et celui de la suspension de bentonite étant environ de 7.71 dans le cas de la coagulation avec le chlorure ferrique et 7.84 dans le cas du sulfate d'alumine.

Les figures (IV.1.a) et (IV.1.b) représentent, respectivement, les résultats relatifs à l'évolution de la turbidité résiduelle et l'efficacité de son élimination pour le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine.

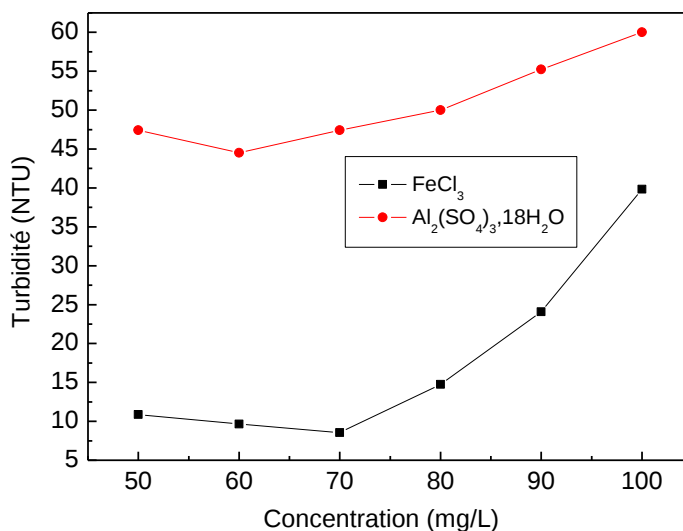


Figure IV.1.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique pH = 7.71; Sulfate d'alumine pH = 7.84)

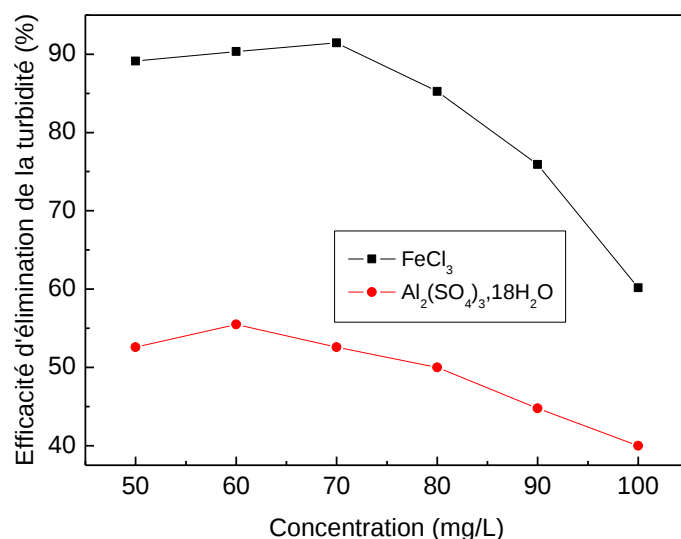


Figure IV.1.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique : pH = 7.71; Sulfate d'alumine : pH = 7.84)

Le tracé de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du coagulant a permis d'obtenir des courbes présentant trois zones différentes qui sont respectivement :

- Une zone décroissante ;
- Une zone creuse ;
- Une zone croissante.

Le tracé de l'efficacité de la coagulation en fonction de la concentration du coagulant a permis d'obtenir des courbes ayant une allure en forme de cloche, avec un maximum correspondant à la valeur optimale de coagulant nécessaire pour une bonne destabilisation des particules colloïdales de bentonite présentes dans l'eau décantée.

A l'optimum, l'élimination de la turbidité de la bentonite atteint 91.46% en présence de chlorure ferrique, ce qui correspond à une valeur résiduelle de 8.54 NTU, alors qu'avec le sulfate d'alumine, elle atteint 55.48%, soit une valeur de turbidité résiduelle de 44.52 NTU.

Ces rendements sont observés, respectivement, pour une dose de 70 et 60 mg/L en chlorure ferrique et en sulfate d'alumine.

Il apparaît, donc, que le chlorure ferrique donne de meilleurs résultats que le sulfate d'alumine pour les valeurs de pH indiquées.

Nous notons, également, que le pH final atteint, à l'optimum, une valeur de 5.35 dans le cas du chlorure ferrique et 7.60 pour la coagulation avec le sulfate d'alumine.

IV.1.2. Etude de l'effet du pH initial

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus de la coagulation.

Deux séries d'expériences ont été réalisées sur la suspension de bentonite en utilisant le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine pour étudier l'influence du pH initial sur l'élimination de la turbidité. La gamme de pH étudiée varie de 4 à 9. Le pH de l'eau a été ajusté au moyen d'HCl et de NaOH, et ce, après injection du coagulant. Il est à signaler que les doses du chlorure ferrique et de sulfate d'alumine introduites correspondent à l'optimum d'élimination de la turbidité, soit 70 mg/L pour le chlorure ferrique et 60 mg/L pour le sulfate d'alumine.

Nous représentons sur les figures (IV.2.a) et (IV.2.b) l'évolution de la turbidité résiduelle ainsi que l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH initial.

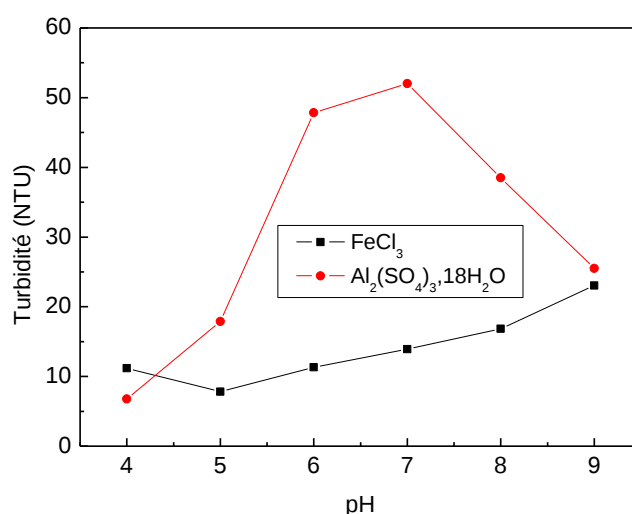


Figure IV.2.a : Variation de la turbidité en fonction du pH
(Chlorure ferrique $C_{opt} = 70$ mg/L; Sulfate d'alumine $C_{opt} = 60$ mg/L)

Nous constatons dans le cas du chlorure ferrique que les meilleures efficacités sont obtenues plutôt à pH acide et neutre qu'à pH basique. Il semble que la zone de pH optimal se situe autour de 5 ; dans ce cas, l'efficacité est voisine de 92.18%, ce qui correspond à une turbidité résiduelle de 7.82 NTU.

En effet, pour les pH basiques, nous avons une dégradation de l'élimination de la turbidité, c'est ainsi qu'à pH = 9 la turbidité peut atteindre une valeur de 23.05 NTU.

Pour le sulfate d'alumine, les meilleures efficacités sont obtenues pour un pH acide. Pour des valeurs de 4 et 5, les efficacités d'élimination de la turbidité sont égales, respectivement, à 93.23% et 82.11%. Par contre, pour les pH moins acides (pH = 6), l'efficacité chute à une valeur de 52.17 %.

A pH = 7, l'efficacité reste faible, elle est de 48%. Aux pH basiques (pH 8 - 9), l'efficacité est moins importante, comparativement aux pH acides, soit une efficacité de 61.51% à pH 8 et 74.5% à pH 9.

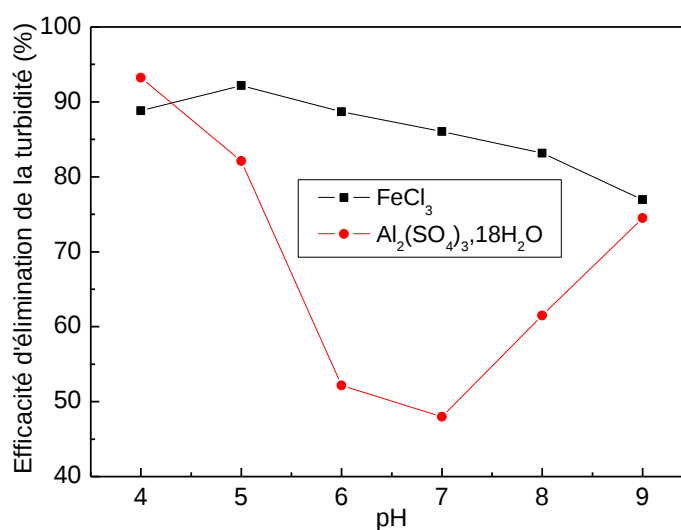


Figure IV.2.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH (Chlorure ferrique $C_{opt} = 70$ mg/L ; Sulfate d'alumine $C_{opt} = 60$ mg/L)

En nous basant sur ces résultats, le pH de coagulation retenu pour le chlorure ferrique a été de 5 et pour le sulfate d'alumine la valeur optimale du pH est de 4.

IV.1.3. Détermination de la concentration optimale après ajustement du pH

Une deuxième série d'expériences, en vue de la détermination précise de la dose optimale du coagulant, a été effectuée. L'étude de l'influence de la concentration du chlorure ferrique sur la réduction de la turbidité a été menée à pH fixe égal à 5 ; par contre, pour le sulfate d'alumine le pH a été fixé à 4.

Les figures (IV.3.a) et (IV.3.b) mettent ainsi en évidence l'optimisation de la concentration du coagulant.

Les meilleurs pourcentages d'élimination de la turbidité, dans le cas du chlorure ferrique, sont obtenus pour une concentration de 70 mg/L, soit un abattement de 91.53% de la turbidité, et une valeur de 60 mg/L pour le sulfate d'alumine, correspondant à une réduction de 93.83%.

Une amélioration du pourcentage d'élimination de la turbidité est notée après ajustement du pH dans le cas du sulfate d'alumine.

C'est ainsi que nous avons retenu ces doses optimales dans la suite de notre étude.

IV.1.4. Interprétation

Pour expliquer l'évolution de l'efficacité d'élimination de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du coagulant et du pH du milieu, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

♦ Lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau, les particules de montmorillonite développent des charges électriques de surfaces. Ces charges peuvent avoir plusieurs origines et se localisent sur les faces et les bords de la structure de l'argile.

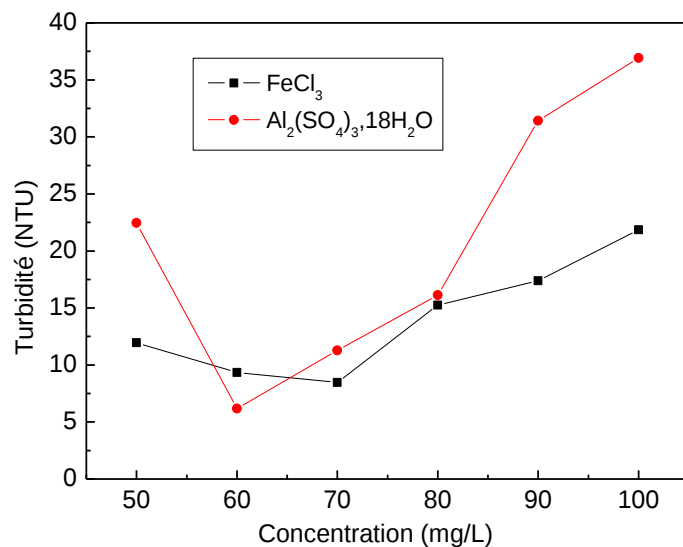


Figure IV.3.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique pH = 5 ; Sulfate d'alumine pH = 4)

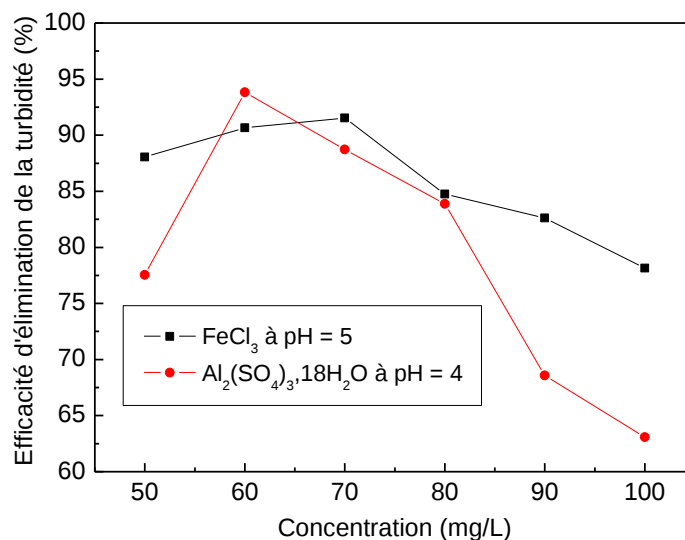


Figure IV.3.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique pH = 5 ; Sulfate d'alumine pH = 4)

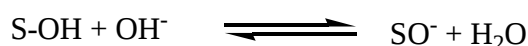
Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface. D'après les structures des minéraux, ces charges négatives, indépendantes du pH, devraient être prédominantes dans la montmorillonite (les charges négatives sont estimées à 80% pour les faces et à 20% pour les bords) [1].

Par contre, les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues (valences non satisfaites) de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère [2].

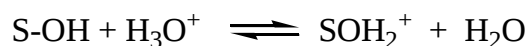
O. Lietard [1] a montré que sur les bordures de feuillets, les groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc d'une charge dépendante du pH.

Selon le pH, ces hydroxydes évoluent en donnant des charges positives ou négatives [3].

En milieu basique, l'hydrate S-OH, où S représente soit Al ou Si, réagit avec les ions OH⁻, et les particules se chargent négativement selon la réaction suivante :



En milieu acide, ce sont les ions hydroxonium H₃O⁺ qui réagissent, et les particules se chargent positivement. La réaction peut s'écrire sous la forme suivante :



En milieu basique, les particules de montmorillonite s'organisent en mode face-face, ceci est dû aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets [4], [5].

En milieu acide, les bords positifs des feuillets et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces électrostatiques attractives. Elles permettraient la construction d'organisation de type « château de cartes ». Cette structure permet l'agrégation des particules de montmorillonite plus que l'organisation face-face [5], [6].

- Les travaux de Tombacz E., Abraham I., Gilde M. et Szanto F. [7] montrent que les bords des feuillets de la montmorillonite ont un caractère amphotère, ceci est expliqué par des modèles d'ionisation et la théorie classique DLVO¹.
- James R.O. et Parks G.A. [8] affirment aussi que les bords des feuillets de la montmorillonite s'ionisent selon la valeur du pH.
- Selon Tombacz E. et Szekeres M. [9], la charge de surface de la montmorillonite est hétérogène, comportant une charge fixe négative sur la surface basale et une charge dépendant du pH aux bords des feuillets.
- Janek M. et Lagaly G. [10] ; Penner D. et Lagaly G. [11] ; Tombacz E. et al., [12] affirment que la connaissance du pH du point de charge zéro est importante aux bords des feuillets.
- Keren R. et Sparks D.L., [13] ont situé par des expériences de titration potentiométrique le point de charge zéro (PCZ) des bords d'une pyrophyllite à pH 4.2.
- Lagaly G. et Ziesmer S. [14] affirment qu'une dose de sodium variant de 5 à 10 mmol/L provoque l'agrégation des particules de montmorillonite à pH 6.5 ; les bords de la montmorillonite à ce pH sont chargés positivement, une attraction entre les bords et les faces permet, alors, la construction d'organisation de type « château de cartes ».

¹ Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO)

- Les travaux de Tombacz E. et Szekeres M., [15] montrent qu'une coagulation face-bord peut se produire à une concentration de 25 - 26 mmol.L⁻¹ à pH 4. Par contre, à pH 8 - 8.5, une agrégation face-face exige une concentration de 100 mmol.L⁻¹ de NaCl.

♦ En outre, le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine, une fois dissous dans l'eau, forment des espèces ferriques et aluminiques monomériques et polymériques dont la stabilité dépend fortement du pH.

En solution, les sels d'aluminium libèrent des ions Al³⁺ solvatés par six molécules d'eau Al(H₂O)₆³⁺. Ces ions ne sont présents qu'en dessous d'un pH de 4.5.

A pH 4, plusieurs réactions d'hydrolyse se produisent et différentes espèces cationiques apparaissent, notamment :

- **Les espèces hydrolysés monomériques** : Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺.
- **Les espèces polymériques** : Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₃(OH)₄⁵⁺ et Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ [16], [17].

A pH 5, les quatre espèces présentes sont : Al³⁺, Al₂(OH)₂⁴⁺, Al(OH)²⁺ et Al(OH)₂⁺ [18].

Cependant, à des pH compris entre 6 et 8, lors de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium, il se produit aux fortes concentrations un précipité d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_{3(s)}.

Aux pH supérieurs à 7, le radical aluminate soluble Al(OH)₄⁻ prédomine dans l'intervalle de pH situé entre 8 et 10 [19] et aux pH supérieurs, il se transforme en Al(OH)₅²⁻ [20].

L'hydrolyse du chlorure ferrique mène à la formation d'espèces monomériques, dimériques et de petits complexes polymériques. Après la dissociation du sel ferrique en ions ferriques hydratés Fe(H₂O)₆³⁺, différentes espèces apparaissent dans la solution selon la valeur du pH.

Selon la courbe de distribution des espèces Fe en fonction du pH (Figure I.3), à pH 4 l'espèce présente est Fe³⁺; pour un pH de 5, il y a formation d'espèces ferriques chargées positivement tels que : Fe³⁺, Fe(OH)²⁺; entre pH 6 et 7, l'espèce prédominante est probablement Fe(OH)₃. Pour les pH basiques compris entre 8 et 9, les espèces présentes sont négativement chargées Fe(OH)₄⁻ et Fe(OH)₅²⁻.

Les résultats obtenus confirment les données bibliographiques concernant l'élimination des particules de montmorillonite.

En effet, nous pouvons constater que les meilleurs rendements sont obtenus à des pH acides.

Pour le sulfate d'alumine, l'efficacité d'élimination de la turbidité maximale est obtenue pour un pH égal à 4, soit une valeur de 93.23%.

A pH = 5, l'efficacité diminue légèrement pour atteindre environ 82.11%. A partir de pH 6, l'efficacité décroît pour atteindre une valeur de 52.17%.

Pour des pH neutres et basiques, le processus d'élimination de la turbidité est moins efficace qu'à pH 4 et 5, nous remarquons une sensible baisse d'efficacité pour atteindre environ 48% à pH 7 ; pour les pH basiques, elle est égale à 61.51% à pH 8 et 74.5% à pH 9.

Pour des pH acides, les espèces d'aluminium prédominantes sont positivement chargées. Nous remarquons ainsi que ces espèces aluminiques, à pH 4, portent plus de charges positives

(Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ et $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) qu'à pH 5

(Al^{3+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$). Ces espèces vont agir comme des contre-ions et s'adsorbent sur les faces basales des feuillets de montmorillonites provoquant ainsi une neutralisation de la charge négative portée par les faces et donc une compression de la double couche électrique autour de chaque particule de montmorillonite ; ceci est en accord avec la théorie de DLVO.

Par ailleurs, pour les pH acides (pH 4 - 5), les bords des feuillets argileux sont chargés positivement, les bords et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces attractives, ce qui permettrait l'agrégation des particules.

Pour des pH se situant entre 6 et 8, l'espèce prédominante est $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, les particules de montmorillonite sont piégées dans les précipités d'hydroxydes d'aluminium (sweep coagulation).

Pour les pH basiques (pH 8 - 9), l'espèce prédominante $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est chargée négativement, donc à ces pH la répulsion entre l'espèce d'aluminium et la surface basale du feuillet entraîne une plus faible adsorption. En outre, pour les pH basiques, les bords de feuillets sont chargés négativement, ce qui provoque une répulsion entre les bords et les faces des feuillets ; dans ce cas, l'agrégation de la montmorillonite se fait par une organisation face-face grâce aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets.

Pour le chlorure ferrique, les meilleurs rendements sont, également, obtenus à des pH acides (pH 4 - 5 - 6), soit des efficacités d'élimination de la turbidité de l'ordre de 88.8, 92.18 et 88.67% aux pH respectifs de 4, 5 et 6. Pour les pH neutres et basiques, nous avons observé une baisse d'efficacité, soit des pourcentages de 86.04, 83.16 et 76.95 % aux pH respectifs de 7, 8 et 9.

A pH 4, l'espèce prédominante est Fe^{3+} , à pH 5 les espèces portent plus de charges positives (Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$), ce qui explique le meilleur rendement obtenu à cette valeur. En effet, ces espèces chargées positivement s'adsorbent pour neutraliser la charge négative des feuillets. Il convient de signaler, aussi, que les bords des feuillets sont chargés positivement, ce qui provoque une forte agglomération.

Aux pH 6 - 7, l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ emprisonne les particules de montmorillonite (*sweep coagulation*).

Pour les pH basiques (pH 8-9), la présence d'espèces chargées négativement $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^-$ entraîne une répulsion avec les faces du feuillet, ce qui explique une diminution de l'efficacité d'élimination de la turbidité aux pH basiques.

On note, également, que les bords des feuillets aux pH basiques sont chargés négativement, ce qui provoque une répulsion entre les bords et les surfaces négatives des feuillets.

- Pierre A.C., Ma K. [21] ont constaté qu'à pH 2 l'espèce βFeOOH est distribuée uniformément sur les faces de la particule de montmorillonite.

A pH 6, l'espèce FeOOH s'adsorbe sur les faces du feuillet provoquant ainsi une déstabilisation des particules de la montmorillonite et, subséquemment, l'obtention d'une agglomération maximale.

- Nos résultats concordent avec les travaux de Yong R.N., Ohtsubo M. [22] et Ohtsubo et al., [23] qui ont observé une forte agglomération des particules de montmorillonite avec le chlorure ferrique.
- Pierre A.C., Ma K. [21] ont pu montrer qu'une dose importante de Fe^{3+} (2.8 mM) et une diminution du pH (pH = 6) de la solution peut provoquer l'agrégation des particules de montmorillonite et la formation de gros floccs poreux.

Nous pouvons conclure que les efficacités d'élimination de la turbidité aux pH optimaux (pH 5 pour le chlorure ferrique ; pH 4 pour le sulfate d'alumine) sont plus importantes. Cela confirme les déductions faites précédemment.

La variation de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration du coagulant et aux deux valeurs de pH étudiés (sulfate d'alumine : pH 7.84 et 4 ; Chlorure ferrique : pH 7.71 et 5) (figures (IV.1.a) et (IV.3.a)) montre 3 zones :

- *une zone décroissante* correspondant à la phase de déstabilisation ; les particules de montmorillonite chargées négativement se déstabilisent avec l'apport des charges positives du coagulant.
- *une zone creuse* correspondant à des turbidités minimales qui s'approchent de la dose optimale du coagulant (sulfate d'alumine : la concentration optimale à pH 4 et 7.84 est de 60 mg/L ; Chlorure ferrique : la concentration optimale à pH 5 et 7.71 est de 70 mg/L).
- *une zone croissante* correspondant à une phase de re-stabilisation due à l'excès de charges positives du coagulant ajouté, ceci engendre une inversion des charges menant à une re-stabilisation des particules de montmorillonite. Cette inversion est obtenue pour des concentrations en coagulant supérieures à l'optimale.

Les courbes représentant l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (figures IV.1.b et IV.3.b) passent par un maximum correspondant à la concentration optimale du coagulant.

- la zone croissante de ces courbes correspond à la déstabilisation des charges négatives des particules de montmorillonite.
- la zone décroissante correspond à la re-stabilisation des charges des particules de montmorillonite.

IV.1.5. Mécanismes réactionnels

En effet, dans le cas du sulfate d'aluminium, le pH optimal 4 correspond à une dose optimale de 60 mg/L. les espèces prépondérantes à ce pH sont $(Al^{3+}, Al(OH)^{2+}, Al(OH)_2^+, Al_2(OH)_2^{4+}, Al_3(OH)_4^{5+}$ et $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$).

Ainsi, l'adsorption des espèces d'aluminium hydrolysées pourrait se produire par neutralisation de charge. La forte dose de coagulant (60 mg/L) favorise la coagulation par entraînement (*sweep coagulation*).

On peut conclure, dans ce cas, que la coagulation est principalement dominée par les mécanismes de neutralisation de la charge et l'emprisonnement des particules dans les précipités issus de l'hydrolyse du coagulant.

Après un certain temps de décantation, on obtient un dépôt de gros floccs aluminiques.

Le pH optimal dans le cas du chlorure ferrique est égal à 5, correspondant à une dose de coagulant de 70 mg/L. Les espèces ferriques présentes à ce pH sont chargées positivement ($Fe^{3+}, Fe(OH)^{2+}$) ; ces espèces chargées positivement provoquent une neutralisation de la charge des particules de montmorillonite ainsi que leurs emprisonnement dans des précipités issus de l'hydrolyse du chlorure ferrique.

On obtient après un temps de décantation une couche mince de floccs ferriques poreux.

- Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Michaels A.S. et Bolger J.C. [24], qui ont constaté que la coagulation des particules d'argiles avec le chlorure ferrique peut former des floccs poreux.

IV.1.6. Diminution du pH

Après traitement de nos solutions, nous avons constaté une sensible baisse du pH. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque les sels ferriques et aluminiques sont additionnés à l'eau, ils s'hydrolysent.

Généralement, chaque Al^{3+} nécessite pour passer à l'état d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, $3OH^-$ provenant des bicarbonates et l'eau elle-même.

IV.1.7. Conclusion

- Le sulfate d'alumine conduit à des résultats légèrement meilleurs comparativement au chlorure ferrique. En effet, il présente une efficacité de l'ordre de 93.83% à pH 4 et une concentration de 60 mg/L, alors que celle du chlorure ferrique est de 91.53% à pH 5 et un dosage de 70 mg/L.

- On peut conclure que le pH est un paramètre important dans la mesure où il conditionne, d'une part, l'état d'ionisation des particules de montmorillonite et, d'autre part, la spéciation du coagulant (formes solubles ou insolubles, chargées ou neutres).

IV.2. Comportement électrocinétique des particules de montmorillonite

IV.2.1. Influence de la dose du coagulant sur le potentiel zêta et la mobilité électrophorétique

De nombreuses études ont montré que la meilleure efficacité de l'étape de coagulation des particules colloïdales était obtenue dans des conditions de pH, dose de coagulant, telles que la mobilité électrophorétique ainsi que le potentiel zêta soient nuls [25 - 27].

En pratique, une coagulation efficace peut être obtenue même si le potentiel zêta n'est pas amené précisément à la valeur zéro.

Les variations du potentiel électrocinétique ainsi que la mobilité électrophorétique des particules de montmorillonite sont susceptibles d'apporter des informations intéressantes à partir des résultats d'étude de la coagulation de la montmorillonite, en présence du chlorure ferrique et du sulfate d'alumine.

Les figures (IV.4.a) et (IV.4.b) montrent l'évolution du potentiel zêta et de la mobilité électrophorétique des particules de montmorillonites en fonction de la concentration du chlorure ferrique à pH = 5 et de la concentration du sulfate d'alumine à pH = 4.

La montmorillonite, en milieu aqueux et pour un pH qui varie de 2 à 12, possède une surface de face négative. La suspension de montmorillonite est caractérisée, dans notre cas, par un potentiel négatif égale à -30.9 mV et une mobilité électrophorétique de l'ordre de $-2.425 \mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}.\text{cm}$ correspondant à un état de stabilité modéré de la suspension de montmorillonite.

Dans les deux cas étudiés, une augmentation de la concentration du coagulant entraîne une variation du potentiel zêta et de la mobilité électrophorétique des valeurs négatives aux positives. Une inversion de charge est observée pour une concentration supérieur à 70 mg/L pour le chlorure ferrique et de 60 mg/L pour le sulfate d'alumine ; pour ces deux valeurs de concentration, le potentiel zêta se rapproche de zéro et atteint une valeur de -1 mV dans le cas du chlorure ferrique et -0.1 mV pour le sulfate d'alumine.

La valeur de la mobilité électrophorétique est très proche de zéro pour les deux concentrations, soit une valeur de $-0.078 \mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}.\text{cm}$ pour le chlorure ferrique et de $-0.011 \mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}.\text{cm}$ pour le sulfate d'alumine.

Ces résultats obtenus indiquent une excellente agglomération des colloïdes qui est favorisée pour un potentiel zêta compris entre -5 et +5 mV [28].

En effet, l'hydrolyse du chlorure ferrique mène à la formation d'ions ferriques hexahydratés $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ qui mènent à la formation des espèces monomériques, dimériques et de petits complexes polymériques qui dépendent du pH et de la concentration.

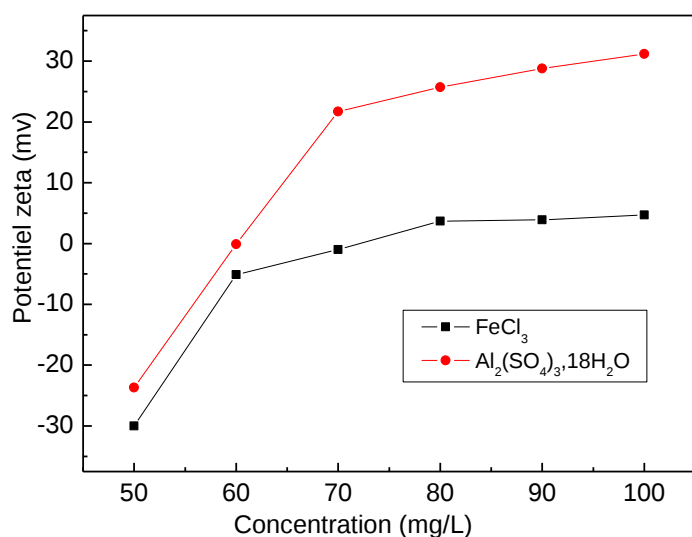


Figure IV.4.a : Variation du potentiel zêta en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique pH = 5 ; Sulfate d'alumine pH = 4)

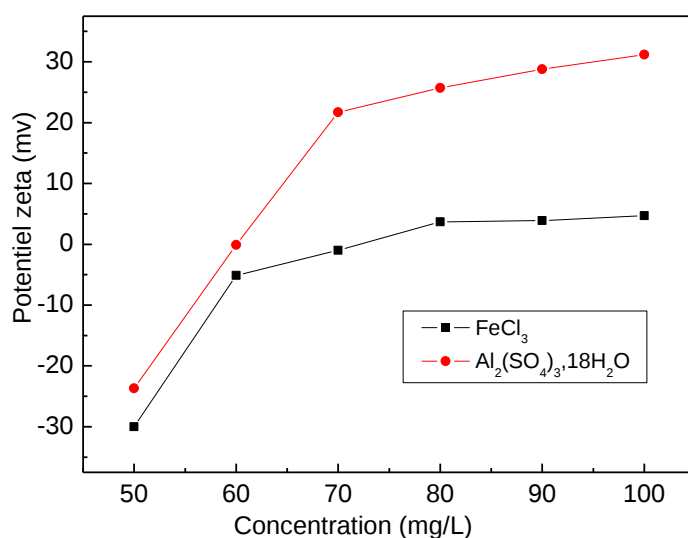


Figure IV.4.b : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration du coagulant (Chlorure ferrique pH = 5; Sulfate d'alumine pH = 4)

A pH 5, les produits mis en jeu sont les ions du coagulant lui-même Fe^{3+} , ainsi que leurs produits de réaction avec l'eau tels que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Ces espèces chargées positivement sont attirées par la surface négative des feuillets, ils agissent, donc, comme contre-ions pour compresser la double couche électrique autour des particules de montmorillonite suivant la théorie de DLVO. Les produits d'hydrolyse de Fe^{3+} adsorbés sur la

surface des feuillets de montmorillonite réduisent leurs charges négatives, il peut en résulter une neutralisation de la charge colloïdale et la précipitation du colloïde. Cette neutralisation de charge est vérifiée pour un potentiel zêta proche de zéro, soit une valeur de -1 mV pour une dose de coagulant de 70 mg/L ; au-delà, de cette concentration, on observe une inversion de charge caractérisée par un potentiel zêta ainsi qu'une mobilité électrophorétique positifs. Pour une dose de coagulant de 100 mg/L, le potentiel zêta est égal à 4.7 mV.

Pour des sous doses de coagulants, le potentiel zêta reste négatif, soit une valeur de -30 mV pour une concentration de 50 mg/L et -5.1 mV pour 60 mg/L, ce qui signifie que la quantité de produits d'hydrolyse du fer n'est pas suffisante pour assurer la re-stabilisation des particules de montmorillonite et donc leur agglomération.

Ces résultats montrent que dans le cas du chlorure ferrique le mécanisme prédominant est l'adsorption - neutralisation de charge ainsi que la coagulation par entraînement « sweep-coagulation ».

- Les travaux de Pierre A.C. et Ma K. [21] sur des particules de montmorillonite montrent que le PZ est plutôt négatif aux pH allant de 2 à 12. Le signe du PZ est inversé et devient positif pour une concentration de 14 mM de βFeOOH à pH 2. Ces résultats montrent que le comportement électrocinétique de la montmorillonite est contrôlé par l'adsorption des particules d'hydroxoferrique sur les faces des particules de la montmorillonite.
- Ching H.W., Tanaka T.S. et Elimelech M. [29] ont constaté qu'à l'optimum d'élimination du kaolin (argile), en présence du chlorure ferrique ($C_{\text{opt}} = 10 \mu\text{M}$ à pH = 6), la mobilité électrophorétique ainsi que le potentiel zêta sont nuls.

♦ Il est bien connu que les effets de l'aluminium en coagulation ne sont pas seulement apportés par les simples ions métalliques hydratés, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, et qui ne sont présents qu'en dessous d'un pH de 4.5, mais aussi et surtout par leurs produits d'hydrolyse. A pH = 4, les espèces monomériques présentes sont Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, les espèces polymériques sont spécialement $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$.

Pour une concentration en sulfate d'aluminium de 60 mg/L, le potentiel zêta atteint une valeur qui se rapproche de 0, soit une valeur de -0.1 mV, ainsi qu'une mobilité électrophorétique égale à $-0.011 \mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}.\text{cm}$.

Ce résultat peut être expliqué une deuxième fois par le mécanisme d'adsorption et la neutralisation de charge. En effet, les produits d'hydrolyse de l'aluminium présents à pH = 4 s'adsorbent à la surface négative des feuillets, provoquant ainsi une neutralisation de leurs charges et, par conséquent, une déstabilisation maximale des particules de montmorillonite.

Pour des concentrations supérieures à 60 mg/L, le potentiel zêta devient de plus en plus positif, il atteint une valeur de +21.7 mV pour une concentration de 70 mg/L et +31.2 mV pour 100 mg/L. La dose élevée du coagulant re-stabilise la suspension de montmorillonite.

Pour une concentration de 50 mg/L, le potentiel zêta est toujours négatif et égal à une valeur de -23.7 mV et une mobilité électrophorétique égale à $-1.861 \mu\text{m.s}^{-1}.\text{v}^{-1}.\text{cm}$, ce qui signifie que la dose de coagulant n'est pas suffisante pour assurer la coagulation des particules de montmorillonite.

Dans le cas de l'aluminium, selon les résultats obtenus, l'adsorption des espèces d'aluminium hydrolysées pourrait alors se produire par neutralisation de charge et par entraînement.

- Les travaux de Kan C., Huang C. et Pan J.R. [30], affirment que la coagulation d'une suspension d'argile en présence du sulfate d'alumine peut inverser la valeur du PZ de -20 mV à 0 mV pour une dose de 1.5 mg/L d'Al, la turbidité résiduelle correspondante est de 6.2 NTU. Le mécanisme prédominant d'après les auteurs est l'adsorption - neutralisation de la charge.
- Les travaux de Duan J. et Gregory J. [31] sur une suspension de kaolin (50 mg/L) montrent qu'à l'optimum d'élimination du kaolin correspondant à un dosage de 8 μM d'Al, la mobilité électrophorétique peut atteindre une valeur égale à zéro.

IV.2.2. Conclusion

Nous pouvons conclure que les mesures du potentiel zêta ainsi que de la mobilité électrophorétique ont permis :

- de quantifier l'évolution des charges de surface des particules de montmorillonite lors de l'agrégation.
- de noter que l'adsorption significative du chlorure ferrique et du sulfate d'aluminium sur la montmorillonite requiert la neutralisation des charges de surfaces par l'ajout dans le système d'un électrolyte en concentration égale à la concentration optimale de coagulation.

La dose optimale du coagulant a été vérifiée par zétamétrie une deuxième fois ; elle est de 70 mg/L pour le chlorure ferrique et 60 mg/L pour le sulfate d'alumine, ce qui correspond aux valeurs trouvées précédemment.

IV.3. Présence des métaux dissous dans l'eau décantée

Plusieurs chercheurs [32 - 36] ont montré que chaque coagulant requiert une zone de pH optimale correspondant à une solubilité minimale du coagulant et donc à une concentration minimale de métaux dissous dans l'eau décantée.

La mesure de la concentration de l'ion métallique présent dans l'eau clarifiée après coagulation est l'une des procédures pour s'assurer de la dose correcte du coagulant.

Le fer et l'aluminium résiduels dans les eaux décantées ont été dosés. Ce dosage a permis d'évaluer l'efficacité de la réaction du fer et de l'aluminium dans la formation du floc et de son élimination au cours de la décantation.

IV.3.1. Concentration du fer résiduel

La figure (IV.5.a) rend compte de la variation de la concentration du fer résiduel en fonction de la concentration du coagulant à pH 7.71 et 5.

Pour le chlorure ferrique, la faible quantité en fer résiduel est obtenue à l'optimum (70 mg/L) soit une valeur de 1.78 mg/L à pH 7.71 et 0.367 à pH 5 ; alors que pour des surdoses de coagulant, c'est-à-dire pour des doses supérieures à 70 mg/L, une augmentation significative de la concentration en fer est observée. Celle-ci peut atteindre 10.644 mg/L pour une concentration de 100 mg/L de chlorure ferrique à pH 7.71 et 3.704 mg/L à pH 5.

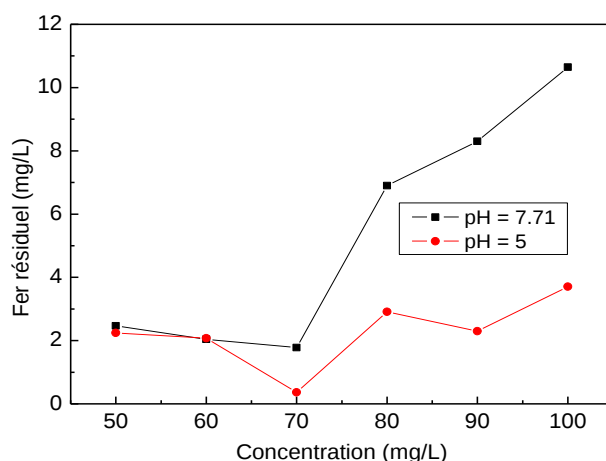


Figure IV.5.a : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction de la concentration du chlorure ferrique

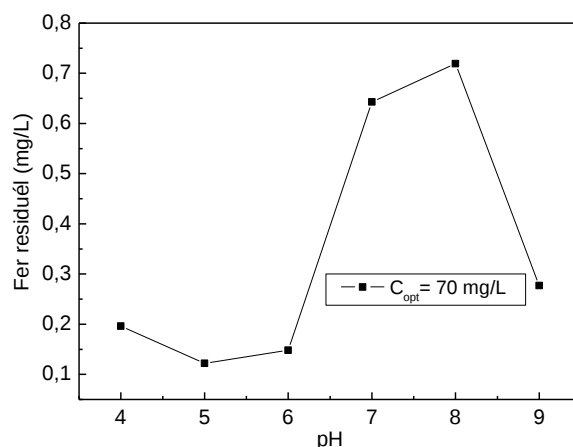


Figure IV.5.b : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction du pH

Il semble aussi que pour des sous doses de coagulant, la quantité de fer résiduel est considérable. En effet, pour une concentration de coagulant de 50 mg/L, les quantités de fer résiduel à pH 7.71 et 5

sont, respectivement, 2.468 et 2.247 mg/L, alors que pour une dose de 60 mg/L, les quantités présentes à pH 7.71 et 5 sont, respectivement, de 2.039 et 2.072 mg/L.

La figure (IV.5.b), représentant la variation de la concentration du fer résiduel en fonction du pH, indique qu'à pH 5, nous avons la plus faible concentration en fer soit 0.122 mg/L.

IV.3.2. Concentration d'aluminium résiduel

Les mêmes constatations sont faites pour le sulfate d'aluminium, à l'optimum (60 mg/L) pour les deux valeurs de pH : 7.84 et 4, les plus faibles quantités d'aluminium résiduel sont trouvées, respectivement, égales à 0.81 et 0.51 mg/L (figure IV.6.a).

Pour des surdoses de coagulant, la quantité d'aluminium augmente, pour une concentration de 90 mg/L de sulfate d'alumine à pH 7.84 et 4 la quantité d'aluminium résiduel est égale, respectivement, à 2.77 et 1.23 mg/L d'Al.

La figure (IV.6.b), montrant la variation de la concentration en aluminium résiduel en fonction du pH, indique que la plus faible quantité (0.51 mg/L) est obtenue pour un pH 4.

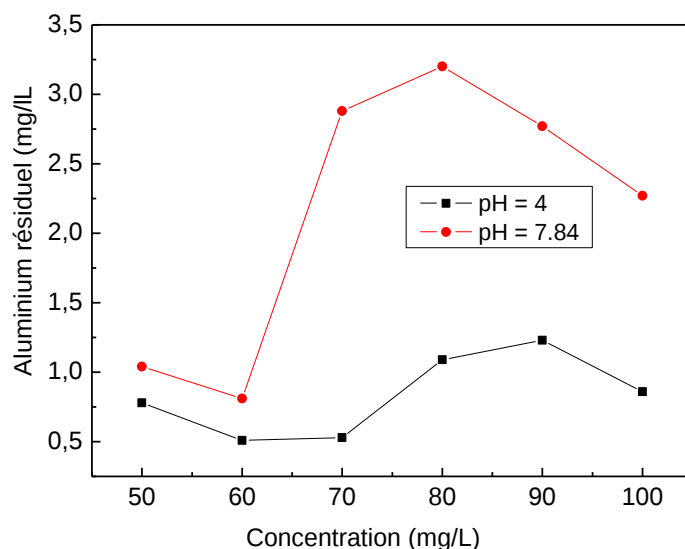


Figure IV.6.a : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction de la concentration du sulfate d'alumine

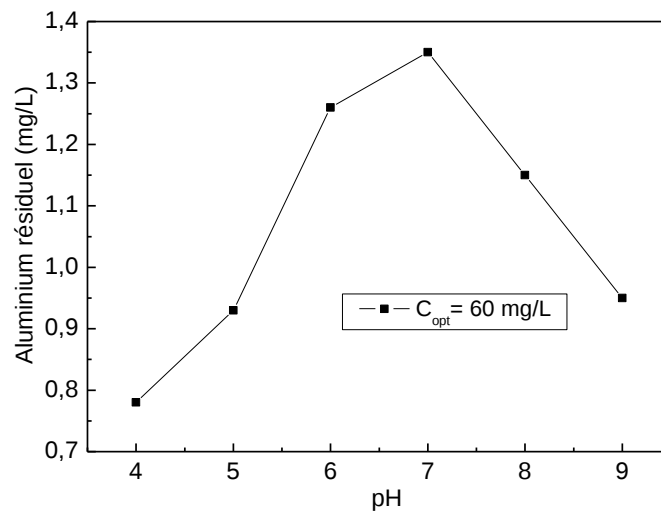


Figure IV.6.b : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction du pH

IV.3.3. Conclusion

A la lumière des résultats obtenus, on peut confirmer que les doses optimales en chlorure ferrique et sulfate d'aluminium sont, respectivement, de 70 et 60 mg/L à des pH optimaux de 5 et 4.

Les mécanismes de coagulation impliqués sont : l'adsorption - neutralisation de charge et la coagulation par entraînement. En effet, le coagulant est pratiquement absent dans l'eau décantée après ce traitement physico-chimique, ce qui signifie que les différentes espèces de fer et d'aluminium ont participé à la formation des flocs éliminés par décantation ultérieure.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et du pH qui assure une minimisation de la concentration en coagulant résiduel [37].

IV.4. Rôle des flocculants dans la réduction de la turbidité

IV.4.1 Influence de la dose du flocculant sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

Dans le but d'améliorer l'efficacité d'élimination de la turbidité, nous avons testé l'effet de l'ajout de polyélectrolytes synthétiques :

- Cationique (série Zetag) et anionique-nonionique (série Magnafloc), en présence de sulfate d'alumine ainsi que le chlorure ferrique.

A partir des conditions optimales déterminées précédemment (chlorure ferrique : $C_{opt} = 70$ mg/L, pH = 5 ; sulfate d'alumine : $C_{opt} = 60$ mg/L, $pH_{opt} = 4$), une série d'essais avec les différents flocculants et à différentes concentrations ont été réalisés. Les six doses de polymère sont les suivantes : 0.05 ; 0.075 ; 0.1 ; 0.125 ; 0.150 et 0.175 mg/L. La turbidité de l'eau synthétique de bentonite est maintenue constante et égale à 100 NTU.

IV.4.2. Protocole expérimental

Nous procédons de la même manière que précédemment, on prend six béchers contenant 400 mL d'eau synthétique de bentonite.

L'injection se fait rapidement à une vitesse de 200 tr/min pendant 1 minute pour avoir une répartition homogène de coagulant dans tous les béchers. Le pH est ajusté par ajout de quelques gouttes d'HCl ou de NaOH (1N) juste après injection du coagulant.

On arrête l'appareil, puis on ajoute des doses croissantes de flocculants, puis on agite encore rapidement à 200 tr/min pendant 1 minute (c'est la phase d'agitation rapide).

On diminue la vitesse jusqu'à 35 tr/min pendant 24 minutes (c'est la phase d'agitation lente). On arrête l'appareil, on extrait les hélices d'agitation pour une décantation des floccs formés pendant 4 minutes (temps suffisant pour la décantation des floccs). Le reste du protocole reste inchangé par rapport à la section (III.6.2).

IV.4.3. Discussion

Les figures (IV.7.a), (IV.7.b), (IV.8.a), (IV.8.b) montrent respectivement la variation de la turbidité résiduelle et du rendement d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration des différents flocculants, en présence du chlorure ferrique et du sulfate d'alumine.

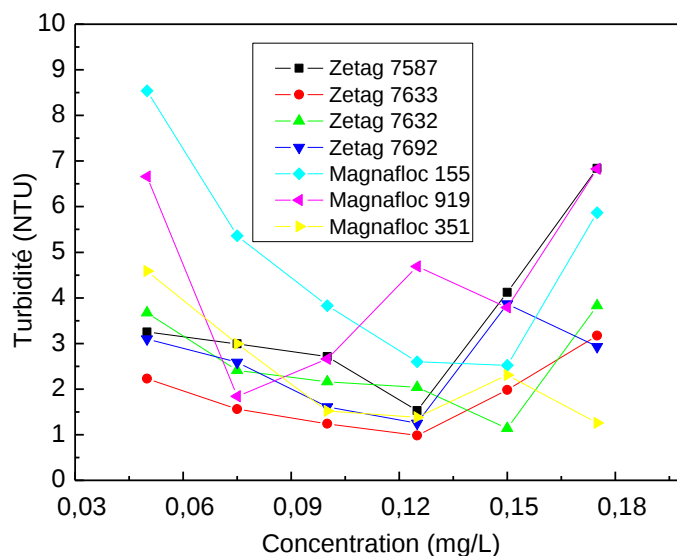


Figure IV.7.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (70 mg/L)

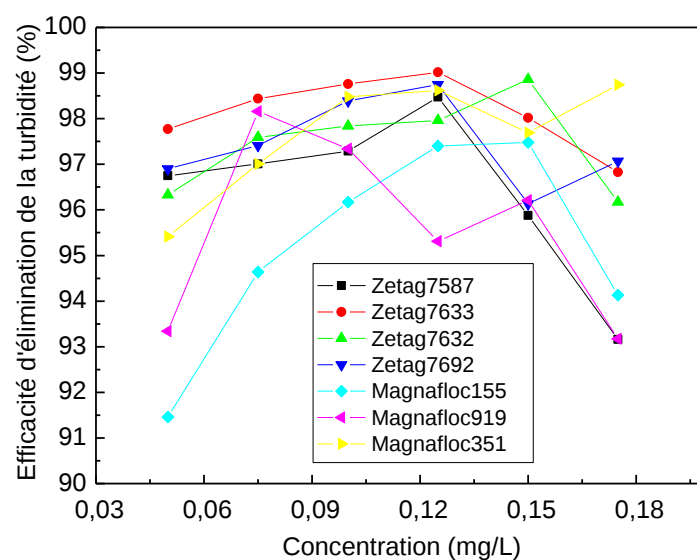


Figure IV.7.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (70 mg/L)

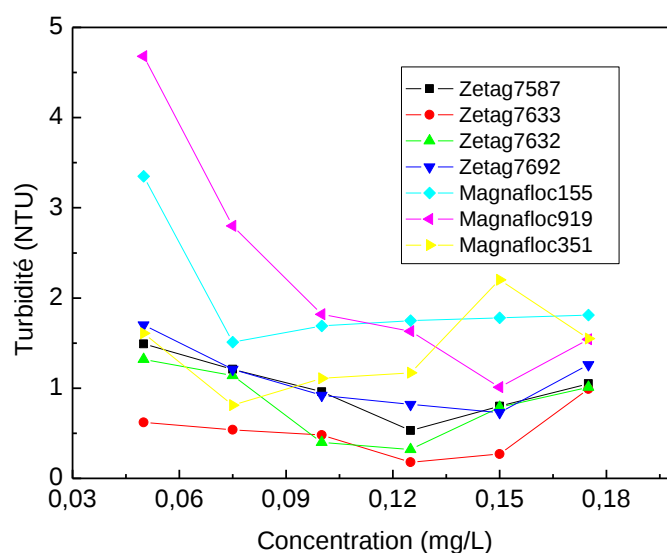


Figure IV.8.a : Variation de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du sulfate d'alumine (60 mg/L)

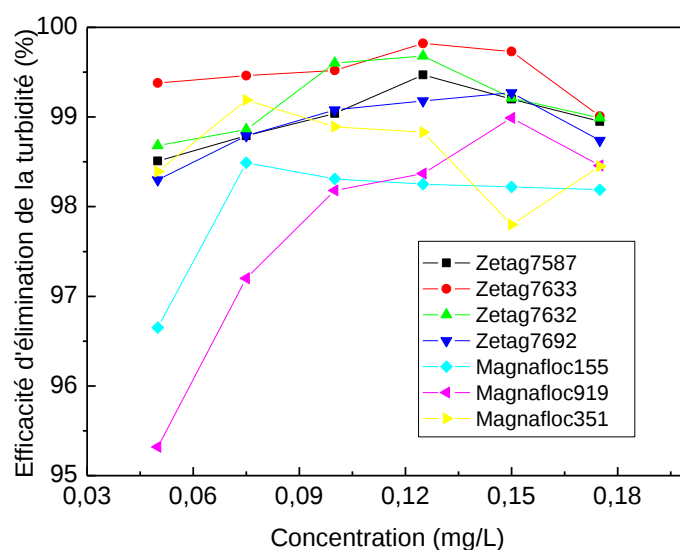


Figure IV.8.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration des flocculants après l'ajout à l'optimum du sulfate d'alumine (60 mg/L)

Les concentrations optimales des flocculants sont déterminées à partir des courbes de rendement d'élimination de la turbidité figures (IV.7.b), (IV.8.b).

Les différentes concentrations optimales de flocculants pour les deux coagulants utilisés sont données au tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Taux de réduction de la turbidité obtenue avec différents flocculants en présence des coagulants : chlorure ferrique (70 mg/L) - sulfate d'alumine (60 mg/L)

Type de Flocculant	Chlorure ferrique ($C_{opt} = 70 \text{ mg/L}$)			Sulfate d'alumine ($C_{opt} = 60 \text{ mg/L}$)		
	$C_{opt} \text{ (mg/L)}$	$T \text{ (NTU)}$	$E \text{ (\%)}$	$C_{opt} \text{ (mg/L)}$	$T \text{ (NTU)}$	$E \text{ (\%)}$
- Zetag 7587	0.125	1.53	98.47	0.125	0.53	99.47
- Zetag 7633	0.125	0.98	99.02	0.125	0.18	99.82
- Zetag 7632	0.150	1.14	98.86	0.125	0.32	99.68
- Zetag 7692	0.125	1.25	98.75	0.150	0.73	99.27
- Magnafloc 155	0.150	2.52	97.48	0.075	1.51	98.49
- Magnafloc 919	0.075	1.84	98.16	0.150	1.01	98.99
- Magnafloc 351	0.125	1.38	98.62	0.075	0.81	99.19

L'addition des flocculants améliore l'efficacité d'élimination de la turbidité.

- Les polyélectrolytes cationiques (Zetag : 7587 ; 7633 ; 7632 ; 7692) donnent un excellent abattement de la turbidité en présence du chlorure ferrique et du sulfate d'alumine.

- Les polyélectrolytes anionique et non ionique (Magna floc : 155 ; 919 ; 351) présentent également un pouvoir de réduction de la turbidité appréciable.

En effet, les particules de bentonite en solution aqueuse ont une forte charge négative. Par conséquent, l'adsorption d'un polymère cationique sur une surface chargée négativement se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface de l'argile [38 - 42].

Le mode d'action de ces polyélectrolytes consiste en une neutralisation des charges électriques des particules dans l'eau, puis, grâce à leur structure chimique, ils assurent un pontage entre les particules ou les floccs.

Ils sont caractérisés par la présence de charges positives dues aux groupements amines, amides ou ammonium, qui peuvent adsorber les colloïdes ou les floccs chargés négativement.

Dans le cas de l'adsorption des polyélectrolytes anioniques et non ioniques sur la surface de la bentonite, il apparaît que celle-ci serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxylés et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van der Waals sont également envisagées [5].

D'après Feret B. [43], il peut s'agir d'une adsorption de type électrostatique sur les faces latérales de l'argile chargée positivement.

Cette étape est suivie d'une phase d'agglomération de particules par suite de la formation de ponts ou de liaisons interparticulaires et la création de flocc.

Par ailleurs, Breen C. [44] rapporte que l'adsorption dans ce type de systèmes est moins importante par rapport aux polymères cationiques.

- Une étude de Tambo N. [45], qui est une synthèse des concepts de base de la coagulation-floculation, permet de comprendre les principaux mécanismes de la coagulation-floculation. On y décrit les effets bénéfiques de l'ajout d'un polymère sur la formation des floccs et sur leur décantation.
- Une autre étude (Adachi Y.) [46] tente d'évaluer l'impact de l'utilisation d'un polymère sur la floculation. Les résultats ont montré que le taux de floculation est amélioré lorsqu'on utilise un polymère en plus de l'alun. Ces résultats vont dans le même sens que ceux présentés par Tambo [45].
- Une étude sur les polymères (Selvapathy P. et Jayapal Reddy M.) [47] évalue les performances d'un polyélectrolyte cationique (Indfloc 238) en tant qu'adjuvant de coagulant avec l'alun. Les résultats permettent aux auteurs de conclure que l'Indfloc 238, lorsqu'il est utilisé comme adjuvant, permet d'améliorer la qualité de l'eau décantée.
- Gan L.M. et al [48] ont réussi à démontrer que des polyélectrolytes anioniques peuvent provoquer une floculation des particules chargées négativement.

- Les travaux de Mohtadi M.F. et Rao P.N. [49], portant sur l'élimination des particules de bentonite en utilisant des polyélectrolytes cationique (Purifloc 32-C), non ionique (Magnifloc 900 N) et anionique (Magnifloc 870 A), ont montré que ces particules sont mieux éliminées avec les cationiques.
- Les essais qui ont été réalisés par Gidas M.B. [50] avec l'alun et le Pam 703 (floculant cationique) ont permis d'atteindre un abattement exceptionnel de la turbidité de 94.7% pour une eau chargée de 25 mg/L de bentonite. La dose du Pam 703 utilisée est de 0.4 mg/L.
- Pefferkorn E. [51] a mis en évidence l'intérêt de l'ajout d'un floculant polyacrylique pour la réduction de la turbidité d'une eau chargée de kaolinite (0.5 g/L) en présence du sulfate d'alumine.
- Les travaux de Roussy J., Van Vooren M., Dempsey B.A., Guibal E. [52] sur une suspension de bentonite à 5g/L, ont montré que l'ajout de 0.1 mg/L de chitosan (floculant anionique) permet d'atteindre une efficacité d'élimination de la turbidité de 95%.
- Les travaux de Venerek A., Alince B., Van de Van T.G.M. [53], montrent que l'effet du polyacrylamide cationique est excellent dans le cas d'une suspension de bentonite.

IV.4.4. Conclusion

Les résultats obtenus ont montré que l'addition de polyélectrolytes influe positivement sur l'efficacité d'élimination de la turbidité causée par la suspension de bentonite.

Il serait, donc, plus intéressant d'associer des adjuvants de coagulation au chlorure ferrique et au sulfate d'alumine dans le traitement des eaux chargées de bentonite.

IV.5. Influence de la vitesse d'agitation rapide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

Une série d'expériences ont été réalisées avec des concentrations en coagulants et valeurs de pH optimisées précédemment (Chlorure ferrique : $C_{opt} = 70$ mg/L ; $pH_{opt} = 5$, Sulfate d'alumine : $C_{opt} = 60$ mg/L ; $pH_{opt} = 4$), afin d'étudier l'effet de l'agitation rapide sur le rendement d'élimination de la turbidité.

La vitesse d'agitation rapide est variée de 140 à 240 tr/min pendant un temps de 2 minutes. Les résultats présentant l'évolution de la turbidité résiduelle et l'efficacité d'élimination de la turbidité pour les deux coagulants sont portés sur les figures (IV.9.a) et (IV.9.b).

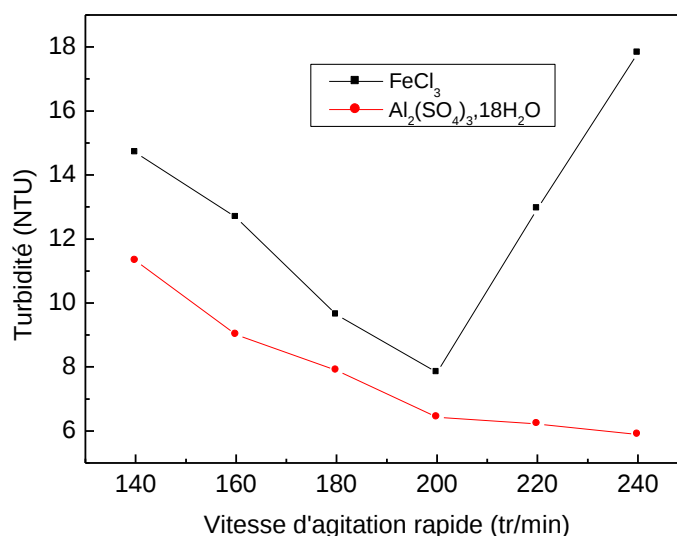


Figure IV.9.a : Variation de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide

IV.5.1. Discussion

Dans le cas du chlorure ferrique, nous remarquons que la turbidité résiduelle diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation rapide ; elle passe de 100 NTU à 7.83 NTU pour un gradient de vitesse égal à 200 tr /min, correspondant ainsi à un maximum de 92.17 % d'abattement de la turbidité. Au-delà de 200 tr/min, soit à une vitesse 220 tr/min, la turbidité augmente légèrement et atteint une valeur de 12.95 NTU. C'est ainsi qu'une efficacité de 87.05 % est obtenue à ce gradient de vitesse. Une valeur de 17.81 NTU est atteinte à une vitesse d'agitation rapide de 240 tr/min, soit un pourcentage d'élimination de 82.19 %.

Pour le sulfate d'alumine, la turbidité résiduelle diminue avec l'augmentation du gradient de vitesse. La courbe, présentant la variation de la turbidité résiduelle figure (IV.9.a), décroît de façon continue au fur et à mesure que la vitesse d'agitation rapide croît. Pour un gradient de vitesse de 140 tr/min, la turbidité atteint une valeur de 11.32 NTU soit une efficacité d'élimination de la turbidité de 88.68 % ; pour un gradient de vitesse plus élevé, soit une vitesse de 240 tr/min, la turbidité résiduelle diminue encore, et atteint une valeur de 5.89 NTU correspondant à un pourcentage de 94.11 %.

En effet, aux gradients de vitesse élevés correspondent de faibles valeurs de turbidités résiduelles ; ce comportement est dû à la coexistence de deux mécanismes de coagulation. Pour une turbidité élevée (de l'ordre de 100 NTU) et une dose élevée de coagulant (60 mg/L pour le sulfate d'alumine et 70 mg/L pour le chlorure ferrique), les deux mécanismes mis en jeu sont à la fois l'adsorption-neutralisation de la charge et la « sweep coagulation ».

Pour le mécanisme d'adsorption-neutralisation de la charge, il est important que le coagulant soit dispersé rapidement dans toute la masse du fluide.

Dans le cas du sulfate d'aluminium, la dispersion doit être rapide compte tenu du fait que les réactions d'hydrolyse de l'aluminium sont extrêmement rapides, les espèces polymérisées capables de s'adsorber sur les particules de montmorillonite sont formées dans une seconde ; les précipités solides d'hydroxydes d'aluminium se forment dans un intervalle de 1-7 secondes [54].

L'augmentation de la vitesse d'agitation rapide favorise ainsi le mécanisme d'adsorption - déstabilisation pour l'enlèvement de la turbidité, et, donc, formation de gros flocs résultant de l'agrégation des particules de montmorillonite (coagulation par entraînement), qui sont éliminés après par décantation.

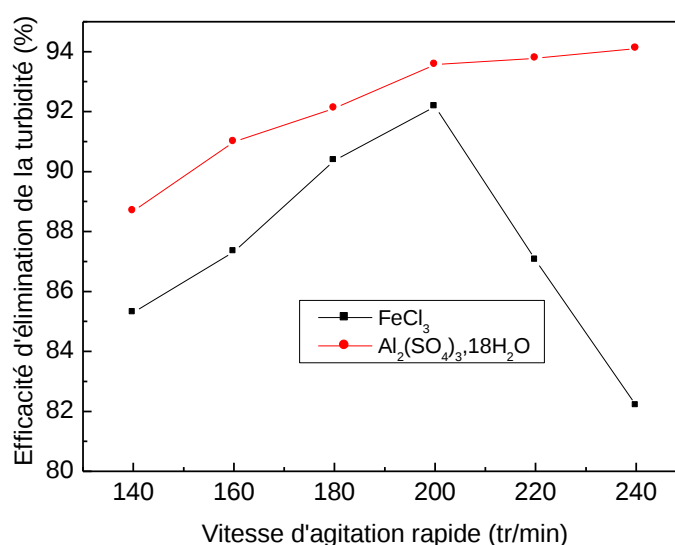


Figure IV.9.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide

Dans le cas du chlorure ferrique, une couche de flocs poreux est formée par la précipitation des hydroxydes ferriques, par conséquent la turbidité résiduelle diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation rapide qui contribue à la formation des flocs ($G_{opt} = 200$ tr/min ; $T = 7.83$ NTU ; E (%) = 92.17).

Au delà, d'un gradient de vitesse de 200 tr/min, pour des vitesses plus élevées de l'ordre de 220 tr/min et 240 tr/min la turbidité résiduelle augmente, ceci peut être expliqué par la destruction des flocs déjà formés et la formation de petites particules. Ces particules contribuent, donc, à l'augmentation de la turbidité, et cela beaucoup plus par rapport aux gros agrégats formés [55], [56].

- Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hanson A.T. et Cleasby J.L. [34], qui ont montré que les gradients de vitesses élevés peuvent causer l'érosion des flocs déjà formés et, par conséquent, une dégradation des performances d'élimination de la turbidité.

- Duan J. et Gregory J. [31], ont pu montrer, en travaillant sur une suspension de kaolin, qu'une forte agitation rapide peut causer la destruction des floccs formés par coagulation avec le sulfate d'alumine.
- Kan C., Huang C. et Pan J.R. [30] ont conclu, en travaillant sur une suspension d'argile, que la vitesse d'agitation rapide est un paramètre primordial, responsable de l'état d'agrégation des particules d'argile et qu'une forte agitation rapide peut briser les floccs aluminiques formés.

IV.5.2. Conclusion

Ces différents résultats nous permettent de conclure que :

- La vitesse d'agitation rapide a une influence primordiale sur la dispersion instantanée du coagulant lorsque le mécanisme prépondérant est la coagulation par adsorption-neutralisation de la charge.
- La vitesse d'agitation en coagulation conditionne, d'une part, la taille des espèces et, d'autre part, la fréquence des collisions entre les colloïdes et les polycations métalliques, le réactif doit être réparti le plus rapidement possible et de façon la plus homogène.

Une agitation très intense empêche l'agrégation des particules et la rupture des liaisons

entre le coagulant et les particules.

- Le flocc aluminique a une plus grande résistance à l'égard des forces de cisaillement que le flocc ferrique, il a moins tendance à se désagréger.

IV.6. Influence du temps d'agitation rapide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

Nous avons vérifié dans cette séquence l'influence du temps d'agitation rapide sur le rendement d'élimination de la turbidité.

Après avoir fixé les conditions opératoires, les essais sont menés à un pH, concentrations du coagulant ainsi qu'une vitesse d'agitation rapide constantes, correspondant aux conditions optimales :

- Chlorure ferrique : $\text{pH}_{\text{opt}} = 5$; $C_{\text{opt}} = 70 \text{ mg/L}$; Vitesse d'agitation rapide = 200 tr/min.
- Sulfate d'alumine : $\text{pH}_{\text{opt}} = 4$; $C_{\text{opt}} = 60 \text{ mg/L}$; Vitesse d'agitation rapide = 240 tr/min.

Dans nos essais, nous avons fait varier le temps d'agitation rapide de 30 à 180 secondes, les résultats obtenus sont portés sur les figures (IV.10.a) et (IV.10.b).

IV.6.1 Discussion

Les figures (IV.10.a) et (IV.10.b) montrent que l'évolution de la variation de la turbidité résiduelle ainsi que son abattement sont identiques pour les deux coagulants.

Un court temps d'agitation (30 s) est insuffisant pour assurer une dispersion du coagulant dans toute la masse d'eau. Dans le cas du chlorure ferrique, la turbidité résiduelle atteint une valeur de 10.82 NTU, soit un rendement d'élimination de 89.18% ; par contre, pour le sulfate d'alumine la turbidité est de 9.31 NTU soit une efficacité de 90,69%. Dans ce cas, les précipités d'hydroxydes ne sont pas adsorbés sur les particules de montmorillonite, ce court temps d'agitation n'est pas favorable au mécanisme d'adsorption-neutralisation de la charge [57].

Pour un temps d'agitation de 60 secondes, les deux coagulants présentent une première valeur minimale de turbidité résiduelle, soit 7.91 NTU pour le chlorure ferrique et 6.37 NTU pour le sulfate d'alumine, ce résultat est dû, probablement, à la particularité de la structure des floes d'hydroxydes qui présente quatre états d'agrégation [58] : particules primaires ; microflocs ; floes ; floes agrégés.

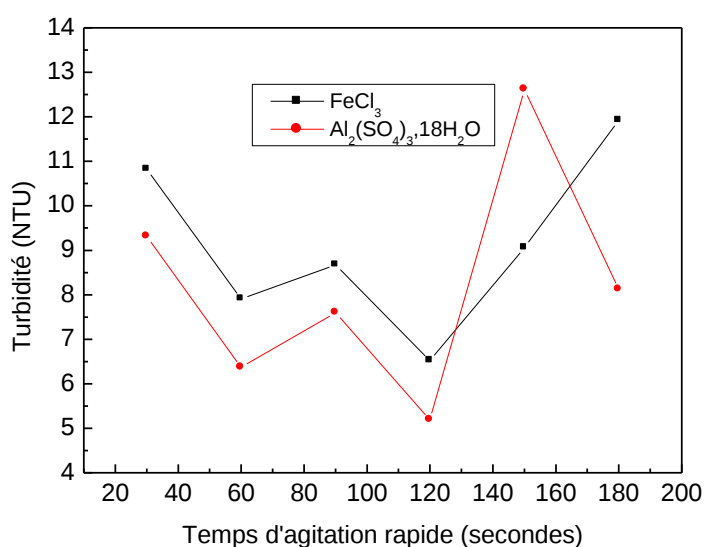


Figure IV.10.a : Variation de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide

Les liaisons entre ces diverses structures sont élastiques et deviennent de plus en plus faibles.

Francoise R.J. [59] a étudié la résistance des floes d'hydroxydes et a montré que le mécanisme de destruction des floes dépend de leur évolution dans le temps.

Pour un temps d'agitation rapide de 90 secondes, la turbidité résiduelle augmente légèrement, elle atteint une valeur égale à 8.67 NTU pour le chlorure ferrique et 7.60 NTU dans le cas du sulfate d'alumine, ceci est expliqué par un faible cisaillement des floes agrégés et donc la formation de floes et des microflocs.

Une deuxième valeur minimale est observée pour un temps d'agitation de 120 secondes, correspondant à une valeur de turbidité de 6.52 NTU pour le chlorure ferrique et 5.19 NTU pour le sulfate d'alumine, ce résultat est expliqué par la distribution homogène de la taille des particules obtenues après une agitation rapide favorisant ainsi le mécanisme de la « sweep coagulation », entraînant, donc, les différentes particules.

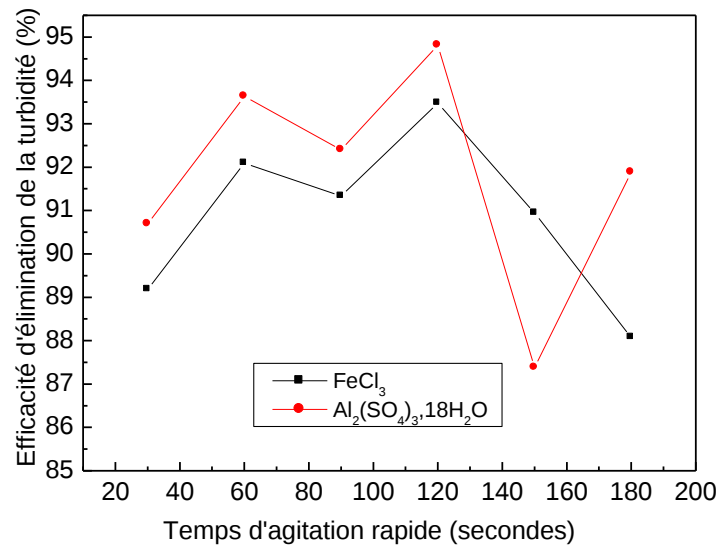


Figure IV.10.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide

Un temps d'agitation rapide prolongé (150, 180 sec) peut causer une augmentation de la turbidité, qui atteint une valeur de 11.92 NTU pour un temps d'agitation de 3 min pour le chlorure ferrique et 8.12 NTU dans le cas du sulfate d'alumine, ceci est expliqué par la destruction des microflocs en particules primaires [60]. Une agitation prolongée favorise la re-stabilisation du système et, donc, une rupture des liaisons entre coagulant et particules.

- Les travaux de Rossini M., Garcia-Garrido J. et Galluzzo M. [61] sur une suspension de kaolin ont pu montrer que le temps d'agitation rapide est un paramètre primordial dans la coagulation des argiles.

Les optimums d'élimination de l'argile ($T_i = 1500$ NTU) sont obtenus pour deux valeurs minimales du temps d'agitation rapide, soit des valeurs de 15 et 60 sec, dans la coagulation avec le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique.

IV.6.2. Conclusion

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons affirmer que le temps d'agitation rapide est un paramètre très important dans le cas de l'abattement de la turbidité [62].

L'opération de coagulation doit s'effectuer dans un temps très bref, car le processus de déstabilisation est réversible.

IV.7. Influence du temps d'agitation lente sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

L'impact du temps d'agitation lente a été également vérifié.

Une série d'expériences a été réalisée avec des concentrations, pH, vitesse d'agitation rapide, temps d'agitation rapide, qui ont été optimisés précédemment :

- Chlorure ferrique : ($C_{\text{opt}} = 70 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_{\text{opt}} = 5$; vitesse d'agitation rapide = 200 tr/min ; temps d'agitation rapide = 2 min ; vitesse d'agitation lente = 35 tr/min).
- Sulfate d'alumine : ($C_{\text{opt}} = 60 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_{\text{opt}} = 4$; vitesse d'agitation rapide = 240 tr/min ; temps d'agitation rapide = 2 minutes ; vitesse d'agitation lente = 35 tr/min).

IV.7.1 Discussion

Les évolutions de la turbidité résiduelle ainsi que l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente sont illustrés par les figures (IV.11.a), (IV.11.b).

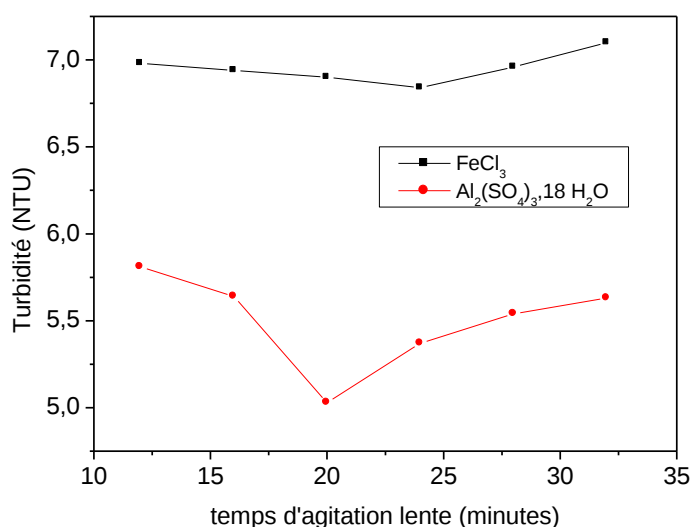


Figure IV.11.a : Variation de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente

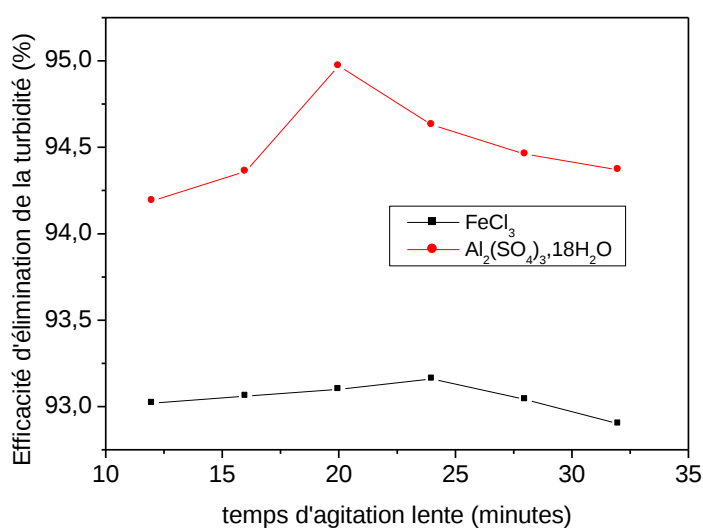


Figure IV.11.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente

Les résultats obtenus montrent que les valeurs d'efficacité d'élimination de la turbidité pour les deux coagulants se rapprochent le long de l'intervalle du temps d'agitation lente (12-32 minutes), soit une efficacité de l'ordre de 93% dans le cas du chlorure ferrique et 94% pour le sulfate d'alumine.

Dans le cas du chlorure ferrique, le minimum de turbidité (6.84 NTU) est obtenu pour un temps d'agitation lente de 24 min ; par contre, pour le sulfate d'alumine la plus faible valeur de turbidité (5.03 NTU) est observée pour un temps de 20 min.

L'observation de la formation des floccs lors de la phase d'agitation rapide pourrait laisser penser que la phase prépondérante serait la phase péricinétique, par analogie aux deux phases fréquemment citées (péricinétique et orthocinétique).

IV.7.2. Conclusion

Les résultats obtenus nous permettent de conclure que l'énergie dissipée mécaniquement et, donc, le gradient de vitesse et le temps imposés lors de la phase orthocinétique aurait peu d'influence sur l'élimination de la turbidité. C'est ce qui expliquerait le peu d'intérêt accordé par les chercheurs à l'optimisation des paramètres d'agitation lente.

IV.8. Influence du temps de décantation sur l'efficacité d'élimination de la turbidité

Afin d'étudier l'effet du temps de décantation sur l'efficacité d'élimination de la turbidité, une série d'essais ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Chlorure ferrique : ($C_{opt} = 70$ mg/L, $pH_{opt} = 5$; vitesse d'agitation rapide = 200 tr/min ; temps d'agitation rapide = 2 min ; vitesse d'agitation lente = 35 tr/min ; temps d'agitation lente = 24 min).
- Sulfate d'alumine : ($C_{opt} = 60$ mg/L, $pH_{opt} = 4$; vitesse d'agitation rapide = 240 tr/min; temps d'agitation rapide = 2 minutes ; vitesse d'agitation lente = 35 tr/min ; temps d'agitation lente = 20 min).

IV.8.1 Discussion

Les figures (IV.12.a), (IV.12.b) représentent respectivement l'évolution de la turbidité ainsi que l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (chlorure ferrique- sulfate d'alumine).

Nous remarquons, à travers la courbe représentant l'évolution de la turbidité, qu'au fur et à mesure que le temps de décantation augmente la turbidité diminue, pour un temps de décantation de 2 min (chlorure ferrique) la valeur de la turbidité est de l'ordre de 18.81 NTU et peut atteindre 5.19 NTU, si le temps de décantation est de 12 min. Par ailleurs, la courbe représentant l'efficacité d'élimination de la turbidité croît progressivement pour un temps de décantation variant de 2 à 12 min, ce pourcentage est de l'ordre de 81.19 % pour une décantation de 2 minutes et une valeur de 94.81% pour un temps de 12 min.

Le même phénomène est observé avec le sulfate d'alumine, la turbidité passe de 13.7 NTU pour un temps de décantation de 2 min, soit un rendement de l'ordre de 86.27 %, à une valeur de 4.13 NTU, correspondant ainsi à un pourcentage égal à 95.87% pour un temps de 12 min.

L'utilisation de coagulants efficaces tels que le chlorure ferrique et le sulfate d'alumine dans l'objectif d'alourdir les floes et d'accélérer leur vitesse de décantation révolutionne l'étape de coagulation-décantation. L'agglomération des floes formés par coagulation « *sweep coagulation* » augmente la taille des floes et, par conséquent, la vitesse de décantation croît, ce qui signifie que le temps nécessaire pour la décantation sera réduit [63], [64].

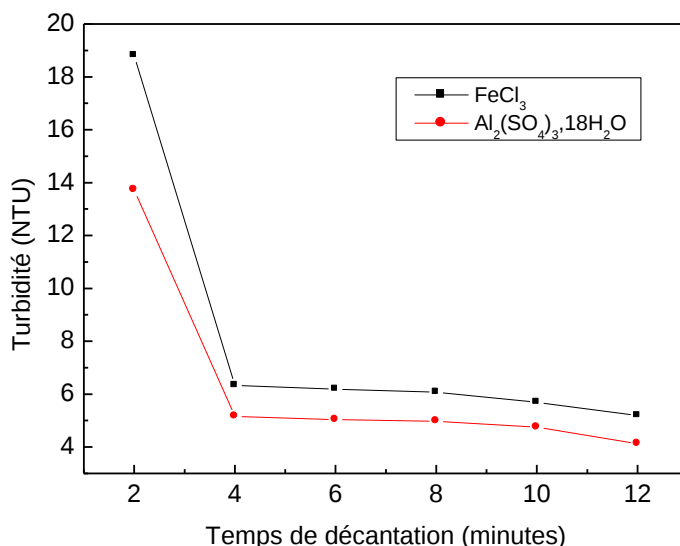


Figure IV.12.a : Variation de la turbidité en fonction du temps de décantation

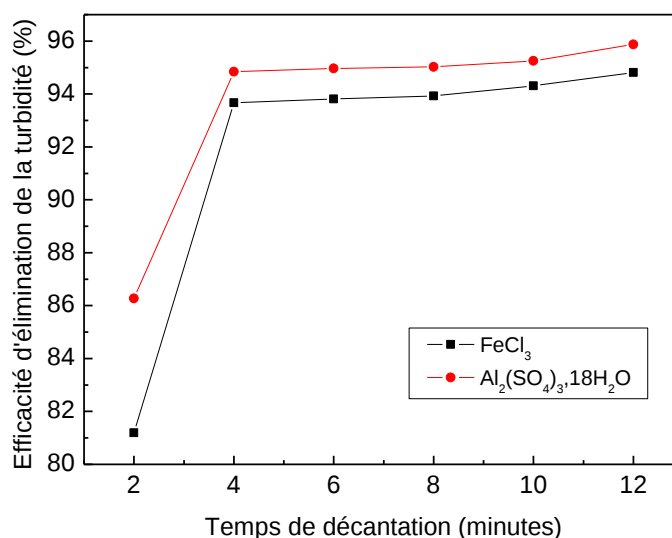


Figure IV.12.b : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation

IV.8.2. Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que dans un procédé de coagulation :

- le temps de sédimentation apparaît comme important et s'explique par la nature des floccs formés ;
- la vitesse de décantation des floccs formés est importante, ce qui influence l'efficacité du procédé ainsi que le coût global de l'opération.

Ces résultats nous autorisent d'affirmer que la qualité de l'eau est d'autant meilleure que le temps de décantation est élevé.

Référence bibliographique

- [1] Lietard O., Thèse de doctorat ès-Sciences, Nancy, 1977.
- [2] Lee Swartzen Allen S., Colloid and surface properties of clay suspensions: Stability of montmorillonite and kaolinite, *Journal of colloid and interface science*, 1976, Vol.56, N° 1, p. 159-167.
- [3] Davis J.A., *Journal of colloid and interface science*, 1978, Vol.63, N° 3, p.480-499.
- [4] Van Olphen H., Internal mutual flocculation in clay suspension, *Journal of colloid and interface science*, 1964, 19, p. 313-322.
- [5] Luckham P.F, Rossi S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Journal of colloid interface science*, 1999, 82, p. 43-92.
- [6] Van Olphen H., *An introduction to clay colloid chemistry*, Edition Wiley, New York, 1977.
- [7] Tombacz E., Abraham I., Gild M, Szanto F., The pH – dependent colloidal stability of aqueous montmorillonite suspensions, *Journal of colloids surfaces.*, 1990, 49, p. 71-80.
- [8] James R.O., Parks G.A., Characterization of aqueous colloids by their electrical double layer and intrinsic surface chemical properties, *Journal of colloid and interface science*, 1982, Vol N°12, p.119-216.
- [9] Tombacz E., Szekeres M., Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Journal of clay science*, 2006, 34, p.105-124.
- [10] Janek M., Lagaly G., Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions, *Journal of clay science*, 2001, 19, p.121-130.
- [11] Penner D., Lagaly G., Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions, *Journal of clay science*, 2001, 19, p.131-142.
- [12] Tombacz E., Nyilas T., Libor Z., Csanaki C., Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions, *Journal of colloid and polymer*, 2004.
- [13] Keren R., Sparks D.L., *American Journal of soil science*, 1995, 59, p.430-435.
- [14] Lagaly G., Ziesmer S., Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions, *Journal of colloid and interface science*, 2003, 100-102, p.105-128.
- [15] Tombacz E., Szekeres M., Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Journal of clay science*, 2004, 27, p.75-94.
- [16] Baes C.F., Mesmer R.E., *The hydrolysis of cations*, édition John Wiley and sons, Toranto, 1976, p.104-126.
- [17] Akitt J.W., Farthing A., Aluminium -27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of Aluminium (III), *Journal of chemical society*, 1981.
- [18] Juiang S., Etude de l'élimination de l'acide fulvique par coagulation - floculation ou filtration contact, Thèse de doctorat : Université de technologie de Compiègne, 1997.
- [19] Stum, Morgan, Chemical aspects of coagulation, *Journal of American water works association*, 1962, 56, 1, p.971-994.
- [20] Beaudry J.P., *Traitement des eaux*, édition le griffon d'argile, 1984.

- [21] Pierre A.C., Ma K., Colloidal behaviour of montmorillonite in the presence of Fe^{3+} ions, *Journal of colloids and surfaces*, 1999, 155, p.359-372.
- [22] Yong R.N., Ohtsubo M., *Journal of clay science*, 1987, 2, p.63.
- [23] Ohtsubo M., Yoshimura A., Wada S., Young R.N., *Journal of clays clay miner.*, 1991, 39, p.347.
- [24] Michaels A.S., Bolger J.C., I.E.C. Fundam., 1962, 1, p.24.
- [25] Black A.P., Walters J.V., Electrophoretic studies of turbidity removal with ferric sulfate, *Journal of American water works association.*, 1964, 56(1), p.99-110.
- [26] Bernhardt H., Schell H., Lusse B., Criteria for the control of flocculation and filtration processes in the water treatment of reservoir water, *Journal of water supply.*, 1986, 4, p.99-116.
- [27] Black A.P., Hannah S.A., Electrophoretic studies of turbidity removal with aluminium sulphate, *Journal of American water works association.*, 1961, 53(4), p.438-452.
- [28] Dempsey B.A., Ganho B.A., O'Melia C.R., The coagulation of humic substances by means of aluminium salts, *J of AWWA.*, 1984, 76(4), p.141-150.
- [29] Ching H.W., Tanaka T.S., Elimelech M., Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride, *Journal of water research.*, 1994, Vol. N° 28, p.559-569.
- [30] Kan C., Huang C., Pan J.R., Time requirement for rapid – mixing in coagulation ; *journal of colloids and surfaces* , 2002 ; 203, p.1-9.
- [31] Duan J., Gregory J., Coagulation by hydrolysing metal salts, *Journal of colloid and interface science*, 2003, 100-102, p.475-502.
- [32] Maulding J.S., Harris R.H., Effect of ionic environment and temperature on the coagulation of color causing organic compounds with ferric sulfate, *journal of AWWA*, 1968, p.460-476.
- [33] Van Benschoten J.E., Edzwald J.K., Chemical aspects of coagulation using aluminium salts - I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminium chloride, *Journal of Water Research*, 1990, N°12, p.1519-1526.
- [34] Hanson A.T., Cleasby J.L., The effects of temperature on turbulent flocculation: fluid dynamics and chemistry, *Journal of AWWA.*, 1990, Vol.80, N°11, P.56-73.
- [35] Van Benschoten J.E., Edzwald J.K., Rahman M.A., Effects of temperature and pH on residual aluminium for alum and polyaluminium coagulants, *Journal of Waters Supply.*, 1992, Vol. 10, N°4, p.49-54.
- [36] Kang L.S., Cleasby J.L., Temperature effects on flocculation kinetics using Fe(III) coagulant, *Journal of Environment Engineering*, 1995, p.893-901.
- [37] Aguiar A., Lefebvre E., Rahni M.Y., Legube B., Relationship between raw water TOC and the optimum coagulant dose (Iron (III) chloride), *Environment technol.*, 1996, 17(4), p.381-389.
- [38] Dau J., Lagaly G., Surface modification of bentonites - II. Modification of montmorillonite with cationic poly(ethylene oxides), 1998, 71, p.983-1004.
- [39] Breen C., The characterisation and use of polycation-exchanged, *Journal of clay science*, 1999, 15, p.187-219.
- [40] Janek M., Lagaly G., Interaction of a cationic surfactant with bentonite: A colloid chemistry study, *Journal of colloid polymer science*, 2003, 281, p.293-301.
- [41] Alemdar A., Oztekin N., Gungor N., Ece O.I., Erim F.B., Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions, *Journal of colloids surfaces.*, 2005, 252, p.95-98.
- [42] Isci S., Guner F.S., Ece O.I., Gungor N., Investigation of rheological and colloidal of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant, 2005, p.28-33.
- [43] Feret B., Interactions dans les systèmes montmorillonites/ carboxyméthylcellulose : applications aux fluides de forage, Thèse de doctorat : université Pierre et Marie Curie, France, 1992.
- [44] Breen C., The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites, *Journal of clay science*, 1999, 15, p.187-219.

- [45] Tambo N., Basic concepts and innovative turn of coagulation - flocculation, Water supply, 1991, Vol. N° 9, p.1-9.
- [46] Adachi Y., Cohen Stuart M.A, Fokkink R., Dynamics aspects of bridging flocculation studied Using standardized mixing, Journal of colloid and interface science, 1994, Vol.167, p.346-351.
- [47] Selvapathy P., Jayapal Reddy M., Effect of polyelectrolytes on turbidity removal, Water supply., 1992, Vol. 10, N° 4, p. 175-178.
- [48] Gan L.M., Yeoh K.W., Chew C.H., Koh L.L., Tan T.L., Poly(sodium-acrylamidoalkanoate): Syntheses and solution properties in relation to flocculation study in water treatment, Journal of applied polymer science, 1991, Vol. 42, p.225-232.
- [49] Mohtadi M.F., Rao P.N., Effect of temperature on flocculation of aqueous dispersions, Journal of water research, 1973, Vol.7, p-747-767.
- [50] Gida M.B., Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées, Thèse de maîtrise : université de Montréal, Canada, 1998.
- [51] Pefferkorn E., Clay and oxide destabilization induced by mixed alum/ macromolecular flocculation aids, Journal of colloid and interface science, 2006, 120, p.33-45.
- [52] Roussy J., Van Vooren M., Dempsey B.A., Guibal E., Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions, Journal of water research, 2005, 39, p.3247-3258.
- [53] Venerek A., Alince B., Van De Van T.G.M., Delamination and flocculation of sodium-activated kaolin and montmorillonite, Journal of colloids and surfaces, 2006, 273, p.193-201.
- [54] Amirtharajah A., Mills P., Rapid mix design for mechanism of alum coagulation, Journal of American water works association, 1982, p. 210-216.
- [55] Van de Hulst H.C., Light scattering by small particles, New York, 1957.
- [56] Kerker M., The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic press, New York, 1969.
- [57] Francoise R.J, Ageing of aluminium hydroxide flocs, Journal of Water Research., 1987, 21, p.523-531.
- [58] Jaussens J.G., Development in coagulation, flocculation and dissolved air flotation, Journal of water engineering and management, 1992, p.26-31.
- [59] Francoise R.J., Strength of aluminium hydroxide flocs, Journal of Water Research, 1987, 21, p.1023-1030.
- [60] Francoise R.J., Growth kinetics of hydroxide flocs, Journal of American Water Works association, 1988, p. 92-96.
- [61] Rossini M., Garcia Garrido J., Galluzzo M., Optimisation of the coagulation-flocculation treatment: Influence of rapid mix parameters, Journal of Water Research, 1999, Vol. 99, N° 8, p.1817-1826.
- [62] Semmes M.L., Field T.K., Coagulation experiences, Journal of water works association.,1980, Vol 72, p.476-783.
- [63] Bollto B.A., Soluble polymers in water purification, Prog polymer science, 1995, 20, p.987-1041.
- [64] Edzwald J.K., Mechanisms of particle destabilisation for polymers in water treatment, Journal of American water works association, 1983.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La qualité des eaux naturelles est très souvent insuffisante pour qu'elle soit employée comme eau destinée à la consommation humaine. Il faut donc traiter l'eau de façon à ce qu'elle ait cette qualité requise et qu'elle la garde jusqu'au point de distribution.

Le procédé de coagulation-floculation est universellement utilisé pour éliminer les matières en suspension contenues dans les eaux de surface, et il fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le monde.

Les buts que nous nous étions fixés au début de ce travail étaient de caractériser le matériau argileux utilisé au cours de cette étude, et, en seconde étape, à considérer un traitement par coagulation-floculation (simulé par des essais de jar-test), en vue de la détermination des conditions optimales de coagulation assurant une élimination efficace de la suspension de montmorillonite, et de tenter d'élucider les principaux mécanismes qui sous-tendent cette élimination en présence du chlorure ferrique, du sulfate d'alumine et des polyélectrolytes synthétiques.

A la lumière des résultats obtenus lors de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats de caractérisation de l'argile révèlent son caractère « montmorillonitique », une proportion à peu près de 80%, qui permet de la classer parmi les argiles gonflantes, propriété très importante dans le cas d'utilisation de l'argile comme matrice d'accueil pour les espèces chimiques.
- La dose de coagulant et son pH d'élimination ont la plus grande influence sur la variabilité de la qualité de l'eau décantée, l'optimisation du traitement est basée essentiellement sur ces deux paramètres. En effet, les meilleurs pourcentages d'élimination de la turbidité dans le cas du chlorure ferrique sont obtenus pour une concentration de 70 mg/L, soit un abattement de 91.53% de la turbidité, et une valeur de 60 mg/L pour le sulfate d'alumine, correspondant à une réduction de 93.83%.
- L'élimination des particules de bentonite, par coagulation, en présence du chlorure ferrique et du sulfate d'alumine est plus efficace à pH acide qu'à pH neutre ou basique. Le pH optimal dans le cas du chlorure ferrique est égal à 5 et une valeur de 4 dans le cas du sulfate d'alumine.
- Les mesures du potentiel zêta ainsi que la mobilité électrophorétique ont permis de quantifier l'évolution des charges de surface des particules de montmorillonite lors de l'agrégation, et de vérifier une deuxième fois la dose optimale du coagulant.
- Les mécanismes mis en jeu sont, principalement, de deux types. Le premier est l'adsorption-neutralisation de charge ; le deuxième mécanisme possible est la coagulation par entraînement.
- Les conditions de mélange sont aussi importantes dans le processus de la coagulation. L'opération de coagulation doit s'effectuer dans un temps très bref car le processus de déstabilisation est réversible. Le réactif doit être reparti le plus rapidement possible et de façon la plus homogène possible dans toute la masse de l'eau.

- Une coagulation réalisée avec un dosage de Fe(III) ou Al(III) inférieur ou supérieur à la dose optimale entraîne une présence significative du fer et d'aluminium dans l'eau décantée.
- L'addition de polyélectrolytes synthétiques augmente de façon significative l'efficacité d'élimination de la turbidité. En effet, l'adsorption d'un polymère cationique sur la surface de la bentonite se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface de l'argile. Dans le cas de l'adsorption des polyélectrolytes anioniques et non ioniques, il apparaît que celle-ci serait majoritairement due à la création de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles et les atomes fortement électronégatifs.

En perspective, il serait souhaitable :

- d'étudier l'effet de l'élimination d'autres matières en suspension telles que les substances humiques.
- de tester l'efficacité d'autres procédés tels que la filtration et l'ultrafiltration.
- de modéliser les résultats expérimentaux obtenus.

ANNEXES

Résultats expérimentaux relatifs aux essais de coagulation-floculation

I. Chlorure ferrique

Tableau 1 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (pH =7.71, T= 19°C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
T (NTU)	10.88	9.65	8.54	14.74	24.07	39.84
pH	6.16	6.12	5.35	5.63	5.46	5.11
E (%)	89.12	90.35	91.46	85.26	75.93	60.16

Tableau 2 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH (C_{opt}= 70 mg/l, T= 19,7°C, T_i=100 NTU).

PH	4	5	6	7	8	9
T (NTU)	11.20	7.82	11.33	13.91	16.84	23.05
pH	4.55	5.23	6.37	7.74	8.25	8.54
E (%)	88.8	92.18	88.67	86.04	83.16	76.95

Tableau 3 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (pH =5, T= 18,6°C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
T (NTU)	11.94	9.34	8.47	15.25	17.38	21.85
pH	5.51	5.6	5.53	5.49	5.54	5.50
E (%)	88.06	90.66	91.53	84.75	82.62	78.15

Tableau 4 : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction de la concentration du coagulant (pH= 7.71, T= 19 °C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
Fe _{rés} (mg/l)	2.468	2.039	1.78	6.902	8.302	10.644

Tableau 5 : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction du pH (C_{OPT} = 70 mg/l, T= 19,7°C, T_i=100 NTU).

PH	4	5	6	7	8	9
Fe _{rés} (mg/l)	0.196	0.122	0.148	0.643	0.719	0.277

Tableau 6 : Variation de la concentration du fer résiduel en fonction de la concentration du coagulant (pH= 5, T= 18,6°C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
Fe _{rés} (mg/l)	2.247	2.072	0.367	2.910	2.300	3.704

Tableau 7 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 17°C, $T_i=100$ NTU).

V_r (tr/min)	140	160	180	200	220	240
T (NTU)	14.70	12.67	9.63	7.83	12.95	17.81
pH	5.45	5.26	5.51	5.56	5.67	5.49
E (%)	85.3	87.33	90.37	92.17	87.05	82.19

Tableau 8 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 20.1°C, $T_i=100$ NTU).

t (s)	30	60	90	120	150	180
T (NTU)	10.82	7.91	8.67	6.52	9.06	11.92
pH	5.54	5.51	5.49	5.78	5.65	5.71
E (%)	89.18	92.09	91.33	93.48	90.94	88.08

Tableau 9 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 20.3°C, $T_i=100$ NTU).

t (min)	12	16	20	24	28	32
T (NTU)	6.98	6.94	6.9	6.84	6.96	7.1
pH	5.20	5.36	5.58	5.57	5.66	5.96
E (%)	93.02	93.06	93.1	93.16	93.04	92.9

Tableau 10 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 19.4°C, $T_i=100$ NTU).

t (min)	2	4	6	8	10	12
T (NTU)	18.81	6.33	6.19	6.07	5.69	5.19
pH	5.49	5.62	5.69	5.80	5.37	5.40
E (%)	81.19	93.67	93.81	93.93	94.31	94.81

Tableau 11 : Variation du potentiel zêta en fonction de la concentration du coagulant (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 18.6°C, $T_i=100$ NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
ζ (mV)	-30	-5.1	-1	3.7	3.9	4.7

Tableau 12 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration du coagulant (pH= 5, $C_{opt} = 70$ mg/l, T= 18.6°C, $T_i=100$ NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
μ_e ($\mu m.s^{-1}.v^{-1}.cm$)	-2.358	-0.398	-0.078	0.290	0.310	0.367

Tableau 13 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7587 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 21°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	3.25	2.99	2.71	1.53	4.12	6.84
pH	5.64	5.64	5.63	5.64	5.65	5.65
E (%)	96.75	97.01	97.29	98.47	95.88	93.16

Tableau 14 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7633 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 20°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	2.23	1.56	1.24	0.98	1.98	3.17
pH	5.59	5.59	5.63	5.62	5.62	5.63
E (%)	97.77	98.44	98.76	99.02	98.02	96.83

Tableau 15 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7632 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 19.8°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	3.67	2.41	2.16	2.04	1.14	3.83
pH	5.51	5.51	5.53	5.54	5.52	5.52
E (%)	96.33	97.59	97.84	97.96	98.86	96.17

Tableau 16 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7692 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 23.1°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	3.10	2.59	1.61	1.25	3.87	2.93
pH	5.51	5.52	5.53	5.53	5.53	5.54
E (%)	96.9	97.41	98.39	98.75	96.13	97.07

Tableau 17 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 155 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 22.6°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	8.54	5.36	3.83	2.60	2.52	5.87
pH	5.71	5.71	5.71	5.72	5.72	5.72
E (%)	91.46	94.64	96.17	97.4	97.48	94.13

Tableau 18 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 919 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T = 22.6°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	6.66	1.84	2.66	4.69	3.79	6.83
pH	5.70	5.71	5.71	5.72	5.72	5.73
E (%)	93.34	98.16	97.34	95.31	96.21	93.17

Tableau 19 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 351 après l'ajout à l'optimum du chlorure ferrique (pH= 5, C_{opt} = 70 mg/l, T= 22.6°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	4.59	2.99	1.52	1.38	2.31	1.26
pH	5.11	5.12	5.12	5.13	5.14	5.14
E (%)	95.41	97.01	98.48	98.62	97.69	98.74

II. Sulfate d'aluminium

Tableau 1 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (pH = 7.84, T = 19°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
T (NTU)	47.43	44.52	47.42	50	55.22	60
pH	7.61	7.60	7.49	7.48	7.52	7.53
E (%)	52.57	55.48	52.58	50	44.78	40

Tableau 2 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH (C_{opt} = 60 mg/l, T = 18°C, T_i =100 NTU).

pH	4	5	6	7	8	9
T (NTU)	6.77	17.89	47.83	52	38.49	25.50
pH	4.76	5.23	6.48	7.53	7.97	8.70
E (%)	93.23	82.11	52.17	48	61.51	74.5

Tableau 3 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du coagulant (pH = 4, T = 22.6°C, T_i = 100 NTU).

pH	50	60	70	80	90	100
T (NTU)	22.46	6.17	11.27	16.12	31.43	36.92
pH	4.74	4.57	4.30	4.56	4.49	4.48
E (%)	77.54	93.83	88.73	83.88	68.57	63.08

Tableau 4 : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction de la concentration du coagulant (pH=7.84, T= 19°C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
Al _{rés} (mg/l)	1.04	0.81	2.88	3.20	2.77	2.27

Tableau 5 : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction du pH (C_{opt}= 60 mg/l, T= 18°C, T_i=100 NTU).

pH	4	5	6	7	8	9
Al _{rés} (mg/l)	0.78	0.93	1.26	1.35	1.15	0.95

Tableau 6 : Variation de la concentration de l'aluminium résiduel en fonction de la concentration du coagulant (pH= 4, T= 22.6°C, T_i=100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
Al _{rés} (mg/l)	0.78	0.51	0.53	1.09	1.23	0.86

Tableau 7 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation rapide (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 20.4°C, T_i=100 NTU).

V _r (tr/min)	140	160	180	200	220	240
T (NTU)	11.32	9.01	7.89	6.43	6.22	5.89
pH	4.82	4.88	4.76	4.71	4.73	4.64
E (%)	88.68	90.99	92.11	93.57	93.78	94.11

Tableau 8 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation rapide (pH= 4, C_{opt} =60 mg/l, T= 20.2°C, T_i=100 NTU).

t (s)	30	60	90	120	150	180
T (NTU)	9.31	6.37	7.60	5.19	12.62	8.12
pH	4.70	4.47	4.70	4.56	4.43	4.64
E (%)	90.69	93.63	92.40	94.81	87.38	91.88

Tableau 9 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps d'agitation lente (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 20.1°C, T_i=100 NTU).

t (min)	12	16	20	24	28	32
T (NTU)	5.81	5.64	5.03	5.37	5.54	5.63
pH	4.70	4.74	4.76	4.67	4.60	4.66
E (%)	94.19	94.36	94.97	94.63	94.46	94.37

Tableau 10 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 20.1°C, T_i=100 NTU).

t (min)	2	4	6	8	10	12
T (NTU)	13.73	5.16	5.03	4.98	4.75	4.13
pH	4.61	4.59	4.58	4.56	4.57	4.57
E (%)	86.27	94.84	94.97	95.02	95.25	95.87

Tableau 11 : Variation du potentiel zêta en fonction de la concentration du coagulant (pH= 4, C_{opt} =60 mg/l, T= 22.6°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
ζ (mV)	-23.7	-0.1	21.7	25.7	28.8	31.2

**Tabl
eau**

12 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration du coagulant (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 22.6°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	50	60	70	80	90	100
μ_e ($\mu\text{m.s}^{-1}.\text{V}^{-1}.\text{cm}$)	-1.861	-0.011	1.703	2.018	2.259	2.449

Tableau 13 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7587 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 21°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	1.49	1.21	0.96	0.53	0.80	1.05
pH	4.51	4.51	4.55	4.56	4.61	4.66
E (%)	98.51	98.79	99.04	99.47	99.2	98.95

Tableau 14 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7633 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 20°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	0.62	0.54	0.48	0.18	0.27	0.99
pH	4.51	4.51	4.52	4.52	4.53	4.53
E (%)	99.38	99.46	99.52	99.82	99.73	99.01

Tableau 15 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7632 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T=19.8°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	1.32	1.14	0.40	0.32	0.79	1.01
pH	4.50	4.50	4.51	4.51	4.51	4.52
E (%)	98.68	98.86	99.6	99.68	99.21	98.99

Tableau 16 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant zetag 7692 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, C_{opt} = 60 mg/l, T= 23.1°C, T_i =100 NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	1.70	1.21	0.92	0.82	0.73	1.26
pH	4.50	4.50	4.51	4.51	4.52	4.52
E (%)	98.30	98.79	99.08	99.18	99.27	98.74

Tableau 17 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 155 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, $C_{opt} = 60$ mg/l, T= 22.6°C, $T_i=100$ NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	3.35	1.51	1.69	1.75	1.78	1.81
pH	4.61	4.61	4.61	4.61	4.62	4.62
E (%)	96.65	98.49	98.31	98.25	98.22	98.19

Tableau 18 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 919 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH=4, $C_{opt} = 60$ mg/l, T= 22.6°C, $T_i=100$ NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	4.68	2.80	1.82	1.63	1.01	1.54
pH	4.62	4.62	4.63	4.62	4.63	4.63
E (%)	95.32	97.20	98.18	98.37	98.99	98.46

Tableau 19 : Variation de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration du floculant magnafloc 351 après l'ajout à l'optimum du sulfate d'aluminium (pH= 4, $C_{opt} = 60$ mg/l, T= 22.6°C, $T_i=100$ NTU).

C (mg/l)	0.05	0.075	0.1	0.125	0.150	0.175
T (NTU)	1.61	0.81	1.11	1.17	2.20	1.55
pH	4.50	4.51	4.51	4.52	4.52	4.52
E (%)	98.39	99.19	98.89	98.83	97.80	98.45