

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

par :

SAMIA BEHLOUL

Thème :

**Contribution à l'étude de l'élimination des
micropolluants des eaux par le procédé de
coagulation-floculation**

Spécialité : Chimie de l'Eau et Environnement

Soutenue le /..... / 2021

Devant le jury :

Président :	Bouhidel Kamel-Eddine	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Zertal Abdennour	Professeur	Université de Constantine 1
Examineurs :	Bouhelassa Mohamed	Professeur	Université de Constantine 3
	Derbal Kerroum	Professeur	ENP- Université de Constantine 3
	Belloum Mohamed	Professeur	Université de Batna 1

Remerciements

Avant tout, je remercie « Allah », le tout puissant, pour m'avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Je remercie tout naturellement mon directeur de thèse Monsieur Zertal abdenour, Professeur à l'université de Constantine 1, pour avoir accepté de m'encadrer, qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude pour l'aide et surtout pour ses corrections du manuscrit. Je suis très reconnaissante pour la liberté qu'il m'a donnée dans l'orientation et l'organisation de mon travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Bouhidel Kamel, Professeur à l'Université de Batna1, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury, je lui exprime mes respectueux dévouements.

Je tiens à remercier également Monsieur Bouhelassa Mohamed, Professeur à l'Université de Constantine 3, Monsieur Derbal Kerroum, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique à l'Université Constantine 3 et Monsieur Belloum Mohamed, Professeur à l'Université de Batna1, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et pour le temps consacré à l'évaluation de mon travail.

J'ai une reconnaissance toute spéciale envers Docteur Lahbari Noureddine, Docteur Tiri Ammar et madame Hamriche Fouzia, du département hydraulique, pour m'avoir autorisé de faire mes travaux de recherche dans leur laboratoire.

Je voudrais tout autant exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Enfin, un grand merci à mes parents pour m'avoir toujours soutenue, encouragée et motivée. Vos bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Un grand merci aussi à mon mari pour son soutien et ses encouragements qui ont été toujours pour moi d'un grand réconfort.

Dédicaces

Je dédie cette thèse

♥ *À la mémoire de ma très chère maman.*

Je ne saurais exprimer mon grand chagrin en ton absence. J'aurais aimé que tu sois à mes côtés ce jour. Puisse Dieu vous avoir en sa sainte miséricorde et que ce travail soit une prière pour votre âme.

♥ *À tous ceux qui me sont chers*

ملخص

يهدف هذا العمل الى المساهمة في دراسة فعالية بعض المواد الاصطناعية/أو الطبيعية كبدايل لمواد التبخير/التنظيف التقليدية. بعد تحضير هذه المواد، و قبل استعمالها، تم تحديد خصائصها الرئيسية بالاستعانة بالعديد من التقنيات التحليلية المختلفة (IRTF و BET MEB-EDX,FRX ,DRX).

تم إجراء التجارب، باستخدام جهاز فحص الجرة (Jar-test)، على محاليل مخففة من الاصباغ (أزرق المثلين، احمر FBB، أحمر الكونغو). حيث أظهرت نتائج استخدام صمغ القرفة مع مواد التبخير التقليدية (كلوريد الحديدك/كلوريد الألومينيوم) فعالية فائقة في إزالة لون المحاليل (94 %). كما أثبتت الدراسة أيضا أن لعوامل التفاعل (جرعات المادة المخثرة والمادة الندفية، درجة حموضة الوسط، سرعة ومدة الخلط، السريع والبطيء، وزمن الترسيب) تأثيرا كبيرا في إزالة لون المحاليل بواسطة عملية التبخير/التنظيف. أما بالنسبة للآلية المعتمدة فهي تركز بشكل أساسي على عمليات الامتزاز و تجاذبات الربط (عملية التعقيد). من جهة أخرى، بينت نتائج مؤشر حجم الحمأة (IVB) المتحصل عليها أن ترسب الحمأة يتم بشكل جيد. كما قدم صمغ القرفة كفاءة متطابقة مع كفاءة الصمغين الآخرين (بذور الكتان و بذور البسيليوم)، و قد تم تأكيد هذه النتيجة خلال دراسة تحليل التباين ANOVA. وفي هذا السياق، أدت منهجية تحسين متغيرات إزالة أحمر FBB بواسطة تصميم سطح الاستجابة « Box Behnken » إلى مردود أقصى قدره 98 % الموافق للقيم المقدرة ($[FeCl_3]= 31,92 \text{ mg/L}$, $[Cm]= 2,70 \text{ ml/L}$, $pH=5$) و الاستحسان الأمثل ($D=1$).

من جهة أخرى، أدى تطبيق صمغ القرفة مع الطين المعدلة، عند الشروط المثلى، إلى إزالة شبه كاملة لأزرق المثلين (99,93 %). وهنا تجدر الإشارة أن فعالية العملية تعتمد على عدة عوامل لاسيما عسرة المياه المعالجة، درجة الحموضة الأولية ومدة الترسيب.

في الاخير، أظهر المركب PFS (B) (كبريتات البوليفيريك)، الذي تم تصنيعه عند درجة حرارة الغرفة (طريقة جديدة)، نشاطا تنديفيا بارزا في التخلص من أحمر الكونغو (RC) (98 %). غير أن هذا الأداء يظل أدنى قليلا من أداء نظيره المركب الثاني PFS (A)، المتحصل عليه بالتسخين (طريقة تقليدية). أما بالنسبة للمخثر الثالث الجديد PFSM(B) (كبريتات المغنيسيوم بوليفيريك)، الذي تم تحضيره عن طريق إدخال أيون المغنيسيوم في تركيبة PFS (B)، فهو يتميز بأداء أفضل مماثل لأداء المادة المخثرة PFS(A) في التخلص من صبغة RC. تتميز كلتا المادتين الأخيرتين بإنتاج ندف أكبر، أكثر كثافة وأسهل ترسيبا.

الكلمات المفتاحية: التبخير/التنظيف، صمغ القرفة، كبريتات البوليفيريك، الطين المعدلة، الأصباغ، التصميم.

Résumé

Ce travail a eu pour objectif d'apporter une contribution à l'étude de l'efficacité de quelques matériaux synthétiques et/ou naturels, alternatifs aux coagulants-floculants conventionnels.

Après leur préparation/synthèse, et afin de déterminer leurs caractéristiques principales, ces différents matériaux ont d'abord été caractérisés par diverses techniques analytiques (IRTF, DRX, FRX, BET et MEB-EDX). Les expérimentations, conduites à l'aide d'un jar-test, ont été réalisées sur des solutions diluées de colorants (bleu de méthylène, rouge FBB et rouge Congo).

La combinaison du nouveau biofloculant (mucilage de la cannelle) avec les coagulants conventionnels $\text{FeCl}_3 / \text{AlCl}_3$ a montré une efficacité très élevée vis-à-vis de l'élimination du rouge FBB ($R > 94\%$) avec des durées de traitement record. De plus, l'étude de l'incidence des paramètres opératoires a montré que la décoloration des solutions par ce système coagulant-floculant dépendait fortement des doses du coagulant et du floculant, du pH du milieu, des vitesses et des temps de mélange (rapide et lent) et du temps de décantation. Ce système fait essentiellement intervenir des processus d'adsorption et d'interaction de coordination (complexation). Les valeurs de l'indice de volume des boues (IVB) obtenues ont par ailleurs montrées une bonne décantation des floes formées. Le mucilage de la cannelle a présenté une activité floculante quasi-identique à celle de deux autres mucilages (des graines de lin et de psyllium). Ce résultat a été confirmé par l'analyse de variance (ANOVA). L'optimisation des variables d'élimination du rouge FBB par le plan de surface de réponse « Box Behnken » a conduit à un rendement de décoloration maximal de 98 % correspondant aux valeurs estimées ($[\text{FeCl}_3] = 31,92 \text{ mg/L}$, $[\text{Cm}] = 2,70 \text{ ml/L}$, $\text{pH} = 5,41$) et une désirabilité égale à l'unité.

L'application du système argile sodique-mucilage de la cannelle a conduit à une élimination presque totale du bleu de méthylène (99,93 %) dans les conditions optimales. Il est à noter dans ce cas, que l'efficacité du processus dépend de plusieurs facteurs notamment la dureté de l'eau traitée, le pH initial et le temps de sédimentation.

Enfin, le sulfate polyferrique PFS(B), synthétisé à température ambiante (nouvelle méthode), a présenté une activité coagulante-floculante remarquable (98 %) lors de la décoloration des solutions du rouge Congo (RC). Cependant, cette performance reste inférieure à celle de son homologue PFS(A), synthétisé à chaud (méthode conventionnelle). Quant au sulfate de magnésium polyferrique (PFSMB)), obtenu par l'introduction de l'ion magnésium dans la préparation de PFS(B), ce nouveau coagulant est caractérisé par une meilleure performance d'élimination du colorant RC, identique à celle de PFS(A), mais surtout par la production de floes plus larges, plus denses et facilement décantables.

Mots Clés : Coagulation/floculation ; Mucilage de la cannelle ; Sulfate polyferrique ; Argile modifiée; Colorants; Modélisation.

Abstract

The aim of this work was to contribute to the study of the effectiveness of some synthetic and/or natural materials, alternative to conventional coagulant-flocculants.

After their preparation/synthesis, and in order to determine their main characteristics, these different materials were characterized first by various analytical techniques (FT-IR, XRD, XRF, BET and SEM-EDX). The experiments, conducted in laboratory jar-test, were carried out on dilute dyes solutions (methylene blue, red FBB and red Congo).

The combination of the new bioflocculant (cinnamon mucilage) with the conventional coagulants $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ showed a very high efficiency against the red FBB elimination ($R > 94\%$) with record treatment times. In addition, the study of the incidence of the operating parameters showed that the discolouration of the solutions by this coagulant-flocculating system was strongly dependent on the coagulant and flocculant doses, the pH of the medium, the mixing speeds and times (fast and slow) and settling time. This system essentially involves processes of adsorption and coordination interaction (complexation). The resulting Sludge Volume Index (SVI) values also showed good settling of the formed flocs. Cinnamon mucilage showed almost identical flocculating activity to that of two other mucilages (flax and psyllium seeds). This result was confirmed by the analysis of variance (ANOVA). The optimization of the red FBB removal variables by the response surface plane "Box Behnken" resulted in a maximum discolouration efficiency of 98% corresponding to the estimated values ($[\text{FeCl}_3] = 31.92 \text{ mg/L}$, $[\text{Cm}] = 2.70 \text{ ml/L}$, $\text{pH} = 5.41$) and a desirability equal to the unit.

The application of the sodium clay- cinnamon mucilage system led to an almost total elimination of methylene blue (99.93%) under optimal conditions. In this case, it should be noted that the process efficiency depends on several factors including the hardness of the treated water, the initial pH and the sedimentation time.

Finally, the polyferric sulphate PFS(B), synthesized at room temperature (new method), exhibited remarkable coagulant-flocculating activity (98%) during the discoloration of Congo red (RC) solutions. However, this performance remains lower than that of its counterpart PFS(A), synthesized at higher temperature (conventional method). As for polyferric magnesium sulphate (PFSMB), obtained by introduction of magnesium ion in the PFS(B) preparation, this new coagulant is characterized by a better removal performance of the dye RC, identical to that of PFS(A), but especially through the production of wider, denser and easily decantable flocs.

Keywords: Coagulation/flocculation; Cinnamon mucilage; Polyferrique sulphate; Modified clay; Dyes; Modelisation.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	
Dédicaces	
Résumés (arabe, français et anglais)	I
Table des matières	IV
Liste des figures	X
Liste des tableaux	XIV
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I.A : Pollution

A.1	Définition de la pollution	04
A.2	Pollution de l'eau	04
A.2.1	Classification	04
A.2.1.1	Classification selon le type de pollution	04
a)	Pollution physique	04
b)	Pollution chimique	05
c)	Pollution biologique	05
A.2.1.2	Classification selon l'origine de la pollution	05
A.2.1.3	Classification selon le mode de propagation	05
a)	Pollutions accidentelles	05
b)	Pollutions diffuses	05
A.3	Les polluants	06
A.3.1	Classification des polluants chimiques	06
A.3.1.1	Les polluants organiques	06
A.3.1.2	Les polluants minéraux	06
A.3.1.3	Les polluants organométalliques	07
A.3.2	Propriétés des polluants	07
A.3.2.1	Toxicité	07
A.3.2.2	Persistance dans l'environnement	08
A.3.2.3	Bioaccumulation	08
A.4	Polluants étudiés « Colorants textiles »	08
A.4.1	Généralités	08
A.4.2	Définition d'un colorant	08
A.4.3	Classification des colorants	08
A.4.3.1	Classification selon la constitution chimique	09
A.4.3.2	Classification tinctoriale (selon le processus de teinture)	11
A.4.4	Toxicité des colorants	12
A.4.5	Impact des colorants sur l'environnement	13
A.5	Procédés de traitement des polluants	14
A.5.1	Procédés biologiques	14
A.5.2	Procédés chimiques	14

A.5.3	Procédés physiques	15
A.5.4	Procédés physico-chimiques	15

Partie I.B : Processus de coagulation/floculation

B.1	Introduction	17
B.2	Les particules colloïdales	18
B.2.1	Caractéristiques des particules colloïdales	18
B.2.1.1	Origine	18
B.2.1.2	Affinité des particules colloïdales pour l'eau	18
a)	Les colloïdes hydrophiles	19
b)	Les colloïdes hydrophobes	19
B.2.1.3	Stabilité des colloïdes	19
a)	Description de l'interface particule/solution	19
b)	Théorie DLVO (Interactions entre particules)	22
c)	Potentiel zêta	24
B.3	Le processus de coagulation	25
B.3.1	Mécanisme de la coagulation	25
B.3.1.1	Compression de la double couche	25
B.3.1.2	Adsorption et neutralisation des charges	26
B.3.1.3	Emprisonnement des particules dans un précipité	27
B.3.1.4	Adsorption et pontage	27
B.3.2	Paramètres influençant la coagulation-floculation	27
B.3.2.1	Effet de la température	28
B.3.2.2	Effet du pH	28
B.3.2.3	Effets de la vitesse et du temps d'agitation	28
B.3.2.4	Effet des sels minéraux	29
B.3.2.5	Effet de la dose de coagulant	29
B.4	Le processus de floculation	29
B.4.1	Mécanisme de la floculation	30

Partie I.C : Coagulants/floculants

C.1	Introduction	32
C.2	Les Coagulants	32
C.2.1	Les coagulants chimiques	32
C.2.1.1	Les coagulants de types sels métalliques	32
a)	Les sels d'aluminium	32
b)	Les sels de Fer	35
C.2.1.2	Coagulants de types polymères organiques	36
a)	Avantages des coagulants organiques cationiques	37
b)	Inconvénients des coagulants organiques cationiques	37
C.2.1.3	Coagulants de type polymères inorganiques	38
a)	Sels métalliques polymérisés à base de fer	38
b)	Sels métalliques polymérisés à base d'Aluminium	40
C.2.1.4	Coagulants hybrides	40
C.2.1.5	Mise en évidence de la performance des IPC et des coagulants hybrides	42

C.2.2	Coagulant naturels	44
	C.2.2.1 Extrait de graines de Moringa olfeifera	44
	C.2.2.2 Chitosane	44
	C.2.2.3 Autres coagulants naturels	45
C.3	Les Floculants	46
C.3.1	Les floculants synthétiques	46
D.3.2	Les Floculants naturels	46
C.4	Matériaux naturels utilisés dans cette étude	46
C.4.1	Argile	46
	C.4.1.1 Généralités	46
	C.4.1.2 Définition	47
	C.4.1.3 Structure de base	47
	C.4.1.4 Classification des minéraux argileux	48
	C.4.1.5 Propriétés des minéraux argileux	49
	a) Capacité d'échange cationique (CEC)	49
	b) Surface spécifique	50
	c) Réactivité de la surface des argiles	50
	d) Propriété de gonflement	51
	C.4.1.6 Modification des argiles	52
	a) échange ionique	52
	b) Activation des argiles	53
	c) Pontage des argiles	54
C.4.2	Cannelle « Cinnamon »(القرفانة)	55
	C.4.2.1 Histoire de la cannelle	55
	C.4.2.2 Présentation de l'arbre	55
	C.4.2.3 Formes de consommation de la Cannelle	56
	C.4.2.4 Les vertus médicinales de la cannelle	56
	C.4.2.5 Composition et utilisation de la cannelle	56
	C.4.2.6 Le Mucilage	56
C.5	Conclusion	57

Chapitre II: Matériels et méthodes

II.1	Matériels (Produits et appareillage)	59
II.1.1	Produits utilisés	59
	II.1.1.1 Produits chimiques	59
	II.1.1.2 Produits naturels	60
II.1.2	Appareillage	60
	II.1.2.1 pH-mètre	60
	II.1.2.2 Jar-test	60
	II.1.2.3 Spectrophotomètre UV-Visible	61
	II.1.2.4 Diffractomètre de Rayons X (DRX)	62
	II.1.2.5 Spectromètre de Fluorescence X (FRX)	63
	II.1.2.6 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	64
	II.1.2.7 Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA)	65
	II.1.2.8 Microscope électronique à balayage (MEB)	66
	II.1.2.9 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K	67

II.2	Méthodes	70
II.2.1	Méthode de préparation des solutions	70
	II.2.1.1 Solutions de coagulants	70
	II.2.1.2 Solution de poly-électrolyte artificiel (Polyacrylamide)	70
	II.2.1.3 Solutions de colorants	70
II.2.2	Méthode de préparation/synthèse de coagulants et flocculants	70
	II.2.2.1 Matériaux naturels	70
	a) Préparation de la suspension d'argile	70
	b) Préparation des flocculants naturels	70
	II.2.2.2 Matériaux synthétiques	71
	a) Chlorure poly-ferrique (PFC)	71
	b) Sulfate Poly-ferrique type A (PFS(A))	71
	c) Sulfate poly-ferrique type B (PFS(B))	72
	d) Sulfate de Magnésium poly-ferrique (PFMS(B))	72
II.2.3	Description des essais de coagulation-floculation	73
II.2.4	Mesure de l'indice de volume des boues (IVB)	73
II.2.5	Perte au feu (PAF)	74
II.2.6	Analyse statistique (Analyse de variance "ANOVA" à un facteur)	74
II.2.7	Optimisation des paramètres d'élimination du rouge FBB, par le système FeCl ₃ -mucilage de la Cannelle, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	75
	II.2.7.1 Plans d'expériences	75
	II.2.7.2 Terminologie	75
	II.2.7.3 Méthodologie des plans d'expériences	77
	II.2.7.4 Choix du plan d'expérience	77
	a) Notion de surface de réponse	78
	b) Choix du plan de surface de réponse	80

Chapitre III : Caractérisation des matériaux utilisés

III.1	Perte en masse (Taux de cendres)	81
III.2	Analyse chimique quantitative (spectroscopie de fluorescence X)	81
III.3	Analyse texturale	82
	III.3.1 Calcul du volume poreux (mésoporeux)	85
	III.3.2 Calcul de la surface spécifique (théorie BET)	85
	III.3.3 Diamètre des pores	87
III.4	Diffraction des rayons X (DRX)	88
	III.4.1 Les deux Argiles	88
	III.4.2 Mucilage de la cannelle	88
	III.4.3 Sulfate Poly Ferrique « PFS »	89
	III.4.4 Magnésium Sulfate Poly Ferrique « PFMS(B) »	90
	III.4.5 Chlorure Poly Ferrique « PFC »	90
III.5	Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	91
	III.5.1 Argiles brute et sodique	91
	III.5.2 Mucilage de la cannelle	92
	III.5.3 Les polymères inorganiques	94
III.6	La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)/couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)	97

III.6.1	Matériaux naturels	97
III.6.2	Matériaux synthétiques	99
III.7	Conclusion	100

Chapitre IV: Résultats et Discussion

Section A : Étude du processus de coagulation floculation du système sel métallique-mucilage de la cannelle dans l'élimination du colorant textile Rouge FBB

A.1	Introduction	103
A.2	Tests préliminaires	103
A.3	Effet de quelques facteurs opérationnels / Influence des paramètres de la coagulation-floculation	104
A.3.1	Effet de la concentration du coagulant	104
a)	Etape de coagulation	105
b)	Etape de floculation	106
c)	Mécanisme de coagulation	106
d)	Mécanisme de floculation	107
A.3.2	Effet du pH initial	108
A.3.3	Effet de la dose du floculant	112
A.3.4	Effet du temps de décantation	114
A.3.5	Effet de la vitesse d'agitation rapide sur la coagulation	114
A.3.6	Effet de la vitesse d'agitation lente et le temps correspondant sur la floculation	115
A.4	Indice de volume des boues (IVB)	117
A.5	Etude comparative du potentiel floculant de trois mucilages (la cannelle, graines de lin et graines de psyllium)	119
A.6	Conclusion	121

Section B : Etude de l'efficacité du système argile sodique-mucilage de la cannelle à éliminer le colorant basique « bleu de Méthylène »

B.1	Introduction	123
B.2	Tests préliminaires	123
B.3	Effet de quelques paramètres opératoires	123
B.3.1	La dureté de l'eau	123
B.3.2	Le pH initial	127
B.3.3	La concentration du bleu de méthylène	128
B.3.4	Le temps de mélange rapide	129
B.3.5	Le temps de sédimentation	130
B.4	Conclusion	132

Section C : Élimination d'un colorant acide « le rouge Congo » par les coagulants synthétiques PFS(A), PFS(B) et PFMS(B)

C.1	Introduction	134
C.2	Influence des paramètres de la coagulation	135

C.2.1	Effet de la dose du coagulant	135
C.2.2	Effet du pH initial	139
C.2.3	Effet du temps de sédimentation	140
C.3	Concentration du fer résiduel (ions Fe^{3+})	141
C.4	Conclusion	144

Section D : Optimisation des variables d'élimination du rouge FBB, utilisant le système $FeCl_3$ -mucilage de la Cannelle, par le plan de surface de réponse "Box Behnken"

D.1	Introduction	146
D.2	Paramètres étudiés et domaine expérimental	146
D.3	Analyse statistique	147
D.3.1	Modélisation mathématique et analyse de la variance	147
a)	Modèle mathématique	147
b)	Analyse de la variance (ANOVA)	148
b1)	Effet des facteurs	148
b2)	Régression de la surface de réponse	150
b3)	Graphique des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées	151
b4)	Contribution des facteurs	152
b5)	Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses	153
b6)	Optimisation du système par la fonction de désirabilité	155
b7)	Validation du modèle	155
D.4	Conclusion	156
	Conclusion générale	158
	Références bibliographiques	162
	Annexe : Publication	

Liste des Figures

Chapitre I

Section A

Figure I.A.1	Structure chimique de base des colorants azoïques	09
Figure I.A.2	Structure chimique de base des colorants anthraquinoniques	09
Figure I.A.3	Structure chimique de base des colorants indigoïdes	10
Figure I.A.4	Structure chimique de base des colorant xanthènes	10
Figure I.A.5	Structure chimique de base des colorants phtalocyanines	10
Figure I.A.6	Structure chimique de base des colorants nitrés et nitrosés	10
Figure I.A.7	Structure chimique de base des colorants triphénylméthanés	11

Section B

Figure I.B.1	Représentation d'Helmholtz Ψ_0 (V)	21
Figure I.B.2	Variation du potentiel électrostatique avec la distance dans la couche diffuse	21
Figure I.B.3	Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la triple couche	22
Figure I.B.4	Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance inter particulaire	23
Figure I.B.5	Potentiel Zeta	25
Figure I.B.6	Adsorption et neutralisation des charges	26
Figure I.B.7	Adsorption et pontage à l'aide de polymères	27

Section C

Figure I.C.1	Répartition des produits d'hydrolyse du sulfate d'aluminium selon le pH	33
Figure I.C.2	Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium	34
Figure I.C.3	Proportions des produits d'hydrolyse dissous du fer en équilibre avec les hydroxydes amorphes en fonction du pH	36
Figure I.C.4	Structure chimique de Poly-DADMAC	36
Figure I.C.5	Structure chimique de l'Epi-DMA	37
Figure I.C.6	Titration de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Fe}(\text{III})_T$ par une base)	39
Figure I.C.7	Couches cristallisées d'un feuillet : a) et b) Tétraèdre de silice c) et d) Octaèdre d'aluminium.	48
Figure I.C.8	Le Cannelier de Sri Lanka	55
Figure I.C.9	Cannelle bâtons et moulue	55

Chapitre II

Figure II.1	Jar-test	61
Figure II.2	Courbes d'étalonnage des colorants : a) Rouge FBB ; b) Rouge Congo et c) Bleu de Méthylène	61
Figure II.3	Principe de la diffraction de rayons X (DRX) par un réseau cristallin	63
Figure II.4	Spectromètre de diffraction des rayons X	63
Figure II.5	Spectromètre de Fluorescence X	64
Figure II.6	Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (ATR-FTIR)	65
Figure II.7	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	66
Figure II.8	Microscope électronique à balayage (MEB)	67
Figure II.9	Isothermes d'adsorption/désorption avec N ₂ à 77 K: Boucles d'hystérèse (H1 à H4)	69
Figure II.10	Appareil de volumétrie d'adsorption d'azote	69
Figure II.11	Représentation de plans d'expérience à deux facteurs	76
Figure II.12	Effets d'un facteur	76
Figure II.13	Illustration des interactions	77
Figure II.14	Présentation du plan de Box-Behnken	80

Chapitre III

Figure III.1	Isothermes d'adsorption-désorption des argiles brute et sodique	83
Figure III.2	Représentation schématique des différentes sections d'une isotherme d'adsorption d'azote de type IV	84
Figure III.3	Courbe de BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote sur l'argile brute à 77k	86
Figure III.4	Diffractogrammes des rayons X aux grands angles: a) argile brute ; b) argile sodique ; c) mucilage de la cannelle	89
Figure III.5	Diffractogrammes RX des coagulants polymères inorganiques : a) PFS(A) ; b) PFS(B) ; c) PFMS(B) ; d) PFC	91
Figure III.6	Spectres infrarouge des deux argiles: Brute (en bleu) ; Sodique (en rouge)	92
Figure III.7	Spectres infrarouge du mucilage de la cannelle	93
Figure III.8	Spectres IR des polymères inorganiques: a) PFMS (B), b) PFS(B) et c) PFS(A)	95
Figure III.9	Spectre IR du chlorure polyferrique (PFC)	96
Figure III.10	Micrographies MEB : a) Échantillon d'argile brute, b) Mucilage de la cannelle	98
Figure III.11	Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) : a) Échantillon d'argile brute, b) Mucilage de la cannelle	98

Figure III.12	Micrographies MEB des matériaux synthétiques : a) PFS(A) ; b) PFS(B) ; c)PFMS(B) et d) PFC	100
---------------	--	-----

Chapitre IV

Section A

Figure IV.A.1	Effet de la concentration du coagulant sur l'élimination du rouge FBB	105
Figure IV.A.2	Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du rouge FBB	110
Figure IV.A.3	Diagrammes de solubilité de Fe(III) et Al(III)	111
Figure IV.A.4	Effet de la dose du flocculant sur l'élimination du rouge FBB	112
Figure IV.A.5	Effet du temps de décantation sur l'élimination du rouge FBB	114
Figure IV.A.6	Effet de la vitesse d'agitation rapide sur la coagulation	115
Figure IV.A.7	Effet de l'agitation lente et le temps d'agitation sur le processus de floculation	117
Figure IV.A.8	Effet de la concentration du coagulant sur l'indice de boue (IVB)	118
Figure IV.A.9	Comparaison de l'efficacité des trois mucilages (la cannelle, graines de lin et graines de psyllium) à éliminer le rouge FBB	120

Section B

Figure IV.B.1	Effet de la dureté de l'eau sur l'efficacité du traitement par coagulation-floculation	125
Figure IV.B.2	Effet du pH sur l'élimination de BM par le système Na-argile/mucilage de la cannelle	127
Figure IV.B.3	Effet de la concentration de BM sur l'efficacité du traitement	129
Figure IV.B.4	Effet du temps de mélange rapide sur l'élimination de MB	130
Figure IV.B.5	Effet du temps de sédimentation	131

Section C

Figure IV.C.1	Effet de la dose de coagulant sur le taux d'élimination du RC	136
Figure IV.C.2	Effet du pH sur l'élimination du rouge Congo	139
Figure IV.C.3	Effet du temps de sédimentation sur l'efficacité du traitement	141
Figure IV.C.4	Evolution des ions Fe ³⁺ dans le milieu réactionnel en fonction de la dose du coagulant ferrique : a) FeCl ₃ ; b) PFC	143

Section D

Figure IV.D.1	Effets principaux des facteurs X ₁ , X ₂ et X ₃	149
Figure IV.D.2	Corrélation entre les réponses expérimentales et les valeurs prédites du modèle	151

Figure IV.D.3	Graphique des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées	151
Figure IV.D.4	Analyse graphique du pourcentage de contribution (diagramme de Pareto)	152
Figure IV.D.5	Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses de l'élimination du rouge FBB. (a ₁ , b ₁) : Effet de la concentration du coagulant et du pH ([Cm]= 2,5 ml/L), (a ₂ , b ₂) : Effet de la concentration du coagulant et du flocculant (pH = 6), (a ₃ , b ₃) : Effet du pH et la concentration du flocculant ([FeCl ₃]= 30 mg/L)	154
Figure IV.D.6	Optimisation des paramètres opérationnels	155

Liste des Tableaux

Tableau I.A.1	Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	07
Tableau I.B.1	Temps requis pour les particules colloïdales de chuter de un mètre dans l'eau à 15°C	18
Tableau I.C.1	Réactions d'hydrolyse de Al (III) et constantes d'équilibre à 25°C	33
Tableau I.C.2	Réactions d'hydrolyse de Fe (III) et constantes d'équilibre à 25°C	35
Tableau I.C.3	Classification des matériaux hybrides	41
Tableau I.C.4	Coagulants naturels à base des plantes	45
Tableau I.C.5	Classification des principaux groupes des minéraux argileux	48
Tableau I.C.6	Surface spécifiques de quelques particules argileuses	50
Tableau II.1	Pureté et marque des produits chimiques utilisés	59
Tableau II.2	Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés	60
Tableau II.3	Doses des réactifs utilisés pour la synthèse de PFS(A)	71
Tableau II.4	Analyse de la variance (ANOVA)	79
Tableau III.1	Composition chimique de l'échantillon argileux brute	82
Tableau III.2	Analyse texturale de l'argile brute et l'argile -Na	87
Tableau IV.A.1	Conditions opératoires de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation lente et le temps correspondant sur la floculation	116
Tableau IV.A.2	Analyse de variance (ANOVA)	120
Tableau IV.D.1	Domaine et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais	147
Tableau IV.D.2	Résultats de surface de réponse Box Behnken	147
Tableau IV.D.3	Signification des coefficients des facteurs	148
Tableau IV.D.4	Analyse de la variance (ANOVA)	150
Tableau IV.D.5	Valeur de Réponse dans l'intervalle de prévision	156

Introduction générale

L'importance de l'eau pour la vie et comme composante de l'écosystème mondial n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement, en particulier pour générer et entretenir la prospérité par le biais de l'agriculture, de la pêche, de la production d'énergie, de l'industrie, des transports et du tourisme. En outre, l'eau est vitale pour tous les écosystèmes du monde.

Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Dans les pays développés et ceux en voie de développement, la qualité de cet élément vital est en détérioration à cause des divers polluants déversés dans la nature.

Devant cette situation, et devant les besoins en eau qui ne cessent de croître et vu l'impossibilité de se contenter seulement des ressources naturelles conventionnelles, la recherche de méthodes d'épuration adéquats et la réutilisation des effluents d'eaux usées traitées est devenue une option attrayante et une alternative incontournable afin de mobiliser de plus importants volumes d'eau et satisfaire ainsi la demande de plus en plus croissante, particulièrement, dans les pays arides et semi arides.

La coagulation- floculation est l'une des méthodes de dépollution les plus connues et les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux. Ce procédé est essentiellement utilisé pour éliminer les particules très petites, dites colloïdales, responsables de la turbidité et de la couleur d'une eau (Desjardins, 1997). L'élimination de ces particules ne peut se baser sur la simple décantation ; leur vitesse de sédimentation étant extrêmement faible. La difficulté d'élimination de la fraction colloïdale et des particules les plus fines en suspension dans l'eau provient du fait que ces particules sont électriquement chargées, précisément de charges négatives, et la répulsion mutuelle entre elles empêche ces particules de s'agglutiner et d'acquérir ainsi une dimension suffisante pour devenir décantables.

La coagulation vise donc la déstabilisation de ces colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées. Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et par un apport d'énergie nécessaire. Par ailleurs, la floculation joue le rôle dans l'agglomération de ces particules, préalablement déstabilisées, en floccs volumineux facilement décantables. Cette étape peut être réalisée par l'ajout d'un autre réactif appelé flocculant.

Dans la séparation liquide-solide par coagulation-floculation, le choix des coagulants et/ou flocculants est très large et son influence sur les procédés envisagés est grande ; le but étant la réalisation d'une meilleure séparation tout en limitant la quantité de boues produites. Cependant, bien que les produits chimiques les plus utilisés, sels métalliques à base d'aluminium et de fer, se sont révélés très efficaces,

leurs effets sur l'environnement et la santé humaine commencent à susciter des inquiétudes et des préoccupations notamment de la part des agences chargées de l'environnement et/ou de la santé. En effet, des études récentes ont montré que la présence de traces d'aluminium dans les eaux, après traitement, peut provoquer ou accélérer l'Alzheimer (Yumoto et al, 2009 ; Buraud, 2011; Zhang et al, 2015). De même, de fortes concentrations en fer sont aussi toxiques pour la faune et la flore et provoquent des pathologies cardiovasculaires et la maladie de Parkinson chez l'homme (Corti et al, 1997 ; Rhodes, 2008 ; Campdelacreu, 2014). Dans ce contexte, de nouveaux produits sont apparus au cours de ces dernières années. Ils présentent des caractéristiques intéressantes qui les rendent aptes à être utilisés comme coagulants-floculants pour le traitement des eaux. Il s'agit de:

- coagulants inorganiques pré-polymérisés (IPC), qui dominent actuellement le marché des agents coagulants en raison de leurs nombreux avantages : (i) traitement moins sensible aux variations de pH et de température de l'eau, (ii) une coagulation favorisée et améliorée avec des doses plus faibles, (iii) possibilité d'un traitement sans addition de floculant (Hong-xiano et Stumm, 1987 ; Jiang, 2001 ; Liu et Chin, 2009 ; Liao et al. 2017).
- matériaux naturels, d'origines végétales, ou synthétiques caractérisés par leur pouvoir floculant important, qui ont permis de résoudre une grande partie des problèmes inhérents au traitement des eaux usées.

L'objectif de ce travail a été d'évaluer et de comprendre les propriétés coagulantes et/ou floculantes de quelques matériaux synthétiques et/ou naturels, alternatifs aux coagulants-floculants conventionnels, à l'égard des micropolluants organiques présents dans les eaux. Il s'agit :

- ✓ des polymères inorganiques : chlorure polyferrique (PFC), sulfate polyferrique (PFS) et sulfate du magnésium polyferrique (PFMS),
- ✓ de l'argile locale,
- ✓ du mucilage de la cannelle,
- ✓ du mucilage des graines de lin et des graines du psyllium.

Après leur préparation, la caractérisation de ces nouveaux matériaux a été entreprise en premier lieu (analyses DRX, FRX, MEB-EDX, FTIR, BET). Puis, leurs effets ont été examinés sur un colorant couramment utilisé (le bleu de méthylène) et sur deux autres colorants largement utilisés dans l'industrie du textile (le rouge FBB et le rouge Congo). Une partie de cette étude a été consacrée à la modélisation des processus étudiés afin d'optimiser les conditions opératoires et une autre partie à l'élucidation des mécanismes de coagulation-floculation.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres :

- ✚ Le premier chapitre, consacré à la synthèse bibliographique, comporte trois parties :

- ✓ La partie (A) : présente la pollution des eaux selon le type, l'origine et le mode de propagation, puis les différents polluants et leurs conséquences sur l'être humain et l'environnement et enfin les procédés de traitement d'élimination de ces polluants.
- ✓ Dans la partie (B) : les caractéristiques des particules colloïdales sont détaillées ainsi que les modèles qui décrivent leur stabilité dans la solution.

Une revue des principes de base de la coagulation-floculation est aussi décrite dans cette partie. Ces principes sont étudiés dans un contexte de traitement conventionnel et porte sur les produits chimiques utilisés ainsi que sur les paramètres pouvant affecter les mécanismes réactionnels mis en jeu.

- ✓ La partie (C) : englobe les différents types de coagulants et floculants, leurs mécanismes réactionnels, leurs avantages et inconvénients.

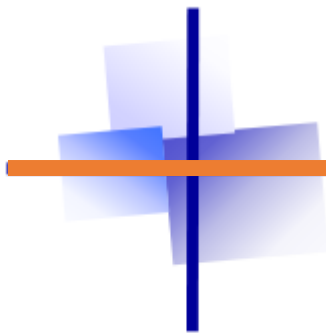
✚ Dans le deuxième chapitre sont présentés les méthodes expérimentales employées et le matériel analytique utilisé au cours de cette étude : les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des matériaux à savoir DRX, FRX, MEB-EDX, FTIR, BET, ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés.

✚ Le troisième chapitre porte sur la caractérisation des matériaux utilisés au cours de la coagulation – floculation.

✚ Le quatrième et dernier chapitre, consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus, est constitué de quatre sections distinctes :

- ❖ Section A : *Etude du processus de coagulation floculation du système sel métallique-mucilage de la cannelle dans l'élimination du colorant textile rouge FBB*
- ❖ Section B : *Etude de l'efficacité du système argile sodique-mucilage de la cannelle à éliminer le colorant basique « bleu de Méthylène »*
- ❖ Section C : *Etude de l'activité des coagulants inorganiques synthétiques PFS(A), PFS(B) et PFMS(B) : Clarification des solutions du rouge Congo*
- ❖ Section D : *Optimisation des variables d'élimination du rouge FBB, utilisant le système $FeCl_3$ -mucilage de la Cannelle, par le plan de surface de réponse "Box Behnken"*

Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale reprenant les principaux résultats et interprétations, et ressort avec des perspectives futures qui permettront de compléter ce travail.



CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A.1 Définition de la pollution

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de résister à cette perturbation (Gaujous, 1995). Dans cette étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la pollution des eaux.

A.2 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une altération physique, chimique et biologique de ses qualités naturelles, qui rend son utilisation dangereuse et perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques (Boeglin et Roubaty, 2007). Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines.

L'eau est une ressource naturelle la plus indispensable à toute forme de vie, et elle est la plus menacée. Les pressions qui pèsent sur les ressources en eau sont de plus en plus fortes, principalement en raison des activités humaines, notamment l'urbanisation, la croissance démographique et le développement industriel et agricole qui sont sans cesse accrus. De plus, le changement climatique et les variations des conditions naturelles viennent aggraver ces pressions.

A.2.1 Classification

Divers critères sont utilisés pour classer la pollution des eaux tels que : le type, l'origine et le mode de propagation.

A.2.1.1 Classification selon le type de pollution

La pollution peut être classée en trois catégories : pollution physique, chimique et pollution biologique.

a) Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par les circuits de refroidissement des centrales thermiques,...) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires, mines) (Valković, 2000 ; Alvarado-C et al. 2014).

b) Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels, apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines ne sont pas dégradables par voie chimique et/ou biologique et constituent une famille de polluants très dangereux. En effet, une fois absorbés par les plantes ou les animaux, ces substances s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire (Begum et al. 2009).

La pollution chimique des eaux est regroupée en deux catégories :

- ✓ Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, Colorants...),
- ✓ Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...).

c) Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) (Hartemann, 2004). La pollution biologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau, etc.

A.2.1.2 Classification selon l'origine de la pollution

Les substances polluantes peuvent avoir différentes origines :

- Urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...),
- Agricole (engrais, pesticides...),
- Industrielle (pétrochimie, Textiles.....).

A.2.1.3 Classification selon le mode de propagation

Toutes ces contaminations peuvent être classées en deux types de pollutions liées aux modes de propagation : les pollutions accidentelles et les pollutions diffuses.

a) Pollutions accidentelles

Il s'agit d'un rejet ponctuel de produits polluants ayant des conséquences directes et immédiates sur le milieu souillé. Elles peuvent survenir suite à des événements imprévus et indépendants de la volonté de l'homme tels que les accidents de transport, dont les plus spectaculaires sont certainement celles dues aux accidents des énormes pétroliers où des flots de pétrole sont déversés dans l'eau provoquant la mort du plancton et de nombreux poissons (Marchand, 2003).

b) Pollutions diffuses

Elles résultent de la propagation de l'agent responsable de la pollution par différents vecteurs de transport. La maîtrise de ce type de pollution s'avère particulièrement difficile en raison de son caractère non localisé et de la multiplicité des facteurs et des acteurs (Novotny, 1994). Le lessivage des pesticides du sol et le transport des matières actives par le vent, dans les zones parfois inaccessibles, sont des exemples concrets et très inquiétants de ce type de pollution.

A.3 Les polluants

Les polluants des eaux renferment une gamme très large d'espèces chimiques qui sont considérées comme des polluants potentiels de l'eau, cela va des simples ions inorganiques aux molécules organiques complexes.

Plusieurs listes de substances dangereuses ont été établies par des organismes internationaux notamment EPA (*Environmental Protection Agency*) aux États-Unis, CEE (*Communauté économique européenne*) en Europe et OMS (*Organisation mondiale de la santé*) (Marchand, 1989).

A.3.1 Classification des polluants chimiques

Les polluants chimiques peuvent être classés en trois grands groupes: organiques, minéraux et organométalliques, et chaque groupe à sa propre façon de diffuser et, par conséquent, induire des risques spécifiques dans l'environnement.

A.3.1.1 Les polluants organiques

Ils regroupent plusieurs composés notamment: les pesticides et biocides (carbamates, organochlorés, organophosphorés, triazines, glyphosate etc.), les médicaments (stéroïdes et stéroïdes etc.), les détergents (alkylphénols, etc.), les colorants, les plastifiants (phtalates, bisphénol, etc.), les retardateurs de flamme (polybromodiphényléthers (PBDE), etc.), les isolants électriques (polychlorobiphényles (PCB), etc.), les produits de combustion (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dioxines, furanes, etc.

A.3.1.2 Les polluants minéraux

Ils sont représentés essentiellement par les éléments-traces métalliques (ETM). Les principaux ETM rencontrés dans les eaux sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le nickel (Ni). Ces éléments sont présents naturellement dans les roches et les sols, mais les niveaux de concentration actuels résultent, pour la plupart d'entre eux, de diverses activités humaines (sidérurgie, tannerie,

transport routier, effluents agricoles...). Dans certaines régions, le bruit de fond géochimique peut également être responsable de niveaux de contamination très élevés (Baize, 2009).

A.3.1.3 Les polluants organométalliques

Ce sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique. Les organométalliques ont plus d'impact sur les milieux aquatiques que le métal auquel ils se rattachent. Par exemple, pour le mercure, quasiment insoluble dans l'eau, sa forme la plus fréquemment rencontrée, et la plus toxique dans l'environnement aquatique est le Méthylmercure (Bensefa-colas et al. 2011).

A.3.2 Propriétés des polluants

A.3.2.1 Toxicité: Le polluant est susceptible de provoquer des perturbations, des altérations des fonctions d'un organisme vivant, entraînant des effets nocifs dont le plus grave est la mort (Amiard, 2011).

Il existe deux types essentiels de toxicité :

- Toxicité aiguë : le polluant cause la mort ou des désordres physiologiques importants après une exposition de courtes durées,
- Toxicité chronique : le polluant cause des effets irréversibles, à long terme par une absorption continue de petites doses, ou cumulatifs.

L'indicateur quantitatif, le plus utilisé, de la toxicité est la dose létale 50 (DL₅₀). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau I.A.1 présente les différentes classes de toxicité en fonction de la dose létale.

Tableau I.A.1 : Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
< 5 mg/kg	Super toxique
5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
50 à 500 mg/kg	Très toxique
500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
5 000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
> 15 000 mg/kg	Très peu toxique

A.3.2.2 Persistance dans l'environnement: Ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.

A.3.2.3 Bioaccumulation: les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire (Chadwick et al. 1969). En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer le long de très grandes distances et se déposer loin des lieux d'émission. C'est le cas par exemple des pesticides, des médicaments, du phénol et leurs dérivés... (Landner et al. 1977 ; Shen et al. 2005 ; Ondarza et al. 2019).

A.4 Polluants étudiés « Colorants textiles »

A.4.1 Généralités

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date depuis l'antiquité. À l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle, extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle (Ben Mansour et al. 2011). Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme l'industrie du textile, du cuir, du papier, du plastique, etc. (Ben Mansour et al. 2011). Les effluents des usines de fabrication des colorants sont fortement colorés et caractérisés par une demande chimique en oxygène (DCO) élevée. Les colorants réduisent la pénétration des rayons solaires dans les eaux, retardent la photosynthèse et inhibent la croissance de la flore aquatique (Gita et al. 2017).

A.4.2 Définition d'un colorant

Le colorant désigne une substance qui possède, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes (Ben Mansour et al. 2011).

A.4.3 Classification des colorants

Généralement, il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...).

A.4.3.1 Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

➤ Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence, au sein de la molécule, d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (Fig.I.A.1). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Øllgaard et al. 1998). Les colorants azoïques sont largement utilisés dans l'industrie textile grâce en raison de leurs propriétés résistantes à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. Leur présence dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986).

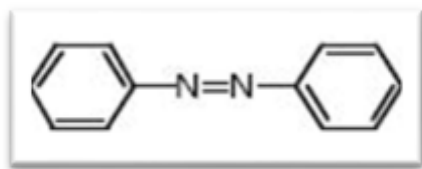


Figure I.A.1 Structure chimique de base des colorants azoïques

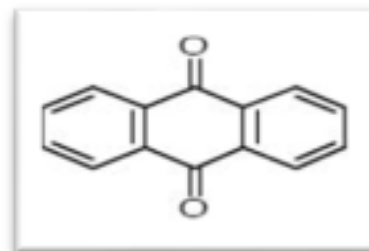


Figure I.A.2 Structure chimique de base des colorants anthraquinoniques

➤ Les colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (C=O) sur un noyau quinonique (Fig.I.A.2). Ils constituent la classe de colorants présentant, la plupart du temps, de meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques (Cognard et al. 1981).

➤ Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo (Fig.I.A.3). Les homologues

séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux (Barka et al. 2008).

➤ Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène (Fig.I.A.4). Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants dans les produits alimentaires, cosmétique, textile et pour l'impression (Wight, 2000).

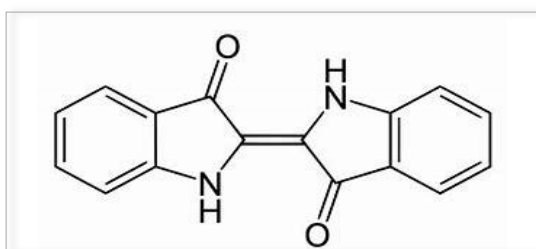


Figure I.A.3 Structure chimique de base des colorants indigoïdes

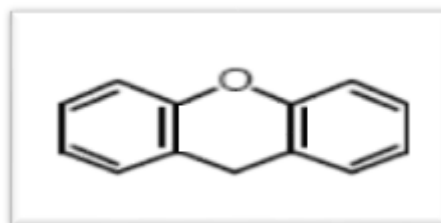


Figure I.A.4 Structure chimique de base des colorants xanthéniques

➤ Les phtalocyanines

Ce type de colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (Fig.I.A.5). Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.

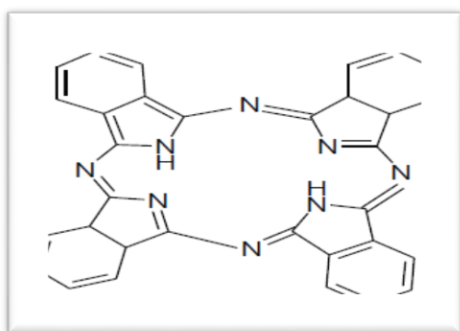


Figure I.A.5 Structure chimique de base des colorants phtalocyanines

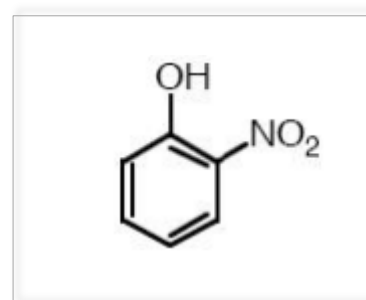


Figure I.A.6 Structure chimique de base des colorants nitrés et nitrosés

➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro-donneur (Fig.I.A.6). Ces composés nitrés sont à la

base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

➤ Les colorants triphénylméthanes

Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (Fig.I.A.7). On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

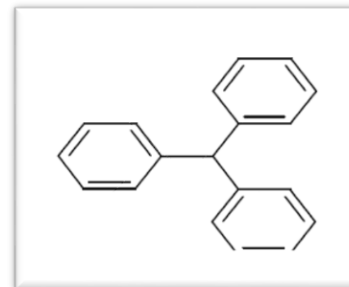


Figure I.A.7 Structure chimique des colorants triphénylméthanes

Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton (Ayed et al. 2009). Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques (Wainwright, 2011).

A.4.3.2 Classification tinctoriale (selon le processus de teinture)

La classification tinctoriale repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant- substrat. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité du colorant dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

➤ Les colorants acides ou anioniques

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine, la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre. Comme élément représentatif de cette famille, le rouge Congo (Ben Mansour et al. 2011).

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces

colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des «tannins », on peut obtenir une teinture assez solide. Le bleu de méthylène est le plus connu et le plus étudié de cette classe.

➤ Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (Waring et Hallas, 1990). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

➤ Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques (sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer) qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable (Ben Mansour et al. 2011).

➤ Les colorants directs

Les colorants directs sont des sels de sodium d'acides sulfoniques aromatiques et la plupart d'entre eux contiennent un groupe azo comme chromophore principal. Cette classe de colorants tire son nom de sa propriété d'avoir une affinité directe pour les fibres cellulosiques. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...).

➤ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut-être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de Van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques (De Reguardati et Barth, 2012).

A.4.4 Toxicité des colorants

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un sérieux problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité (mortalité, cancérogénicité et mutagénicité) liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation.

De nombreuses études ont considérés les colorants azoïques, les colorants les plus toxiques. Ils possèdent des effets cancérogènes pour l'homme (Alves de Lima et al. 2007). Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques (Biswas et al. 2007). Ces composés peuvent être absorbés par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement tous liposolubles.

Des symptômes d'allergie respiratoire (asthme et/ou rhinite) ont été constatés chez des travailleurs du secteur de textile, dans les postes de la pesée et mélange des colorants en poudre de type réactif (Park et al. 1989 ; Jin et al. 2011).

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante (Barka et al. 2008).

De leurs parts, les triphénylméthanes présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Ils se sont avérés génotoxiques et sont actuellement autorisés avec une utilisation limitée (Combes et Haveland-Smith, 1982).

A.4.5 Impact des colorants sur l'environnement

L'industrie textile est parmi les industries anciennes dans le monde, cette industrie utilise un grand volume en eau et en matières colorantes. Cependant, les effluents textiles sont classés parmi les effluents les plus pollués dans les différents secteurs. Ce sont des mélanges complexes contenant plusieurs substances polluantes : colorants, métaux lourds, et additives chimiques issus des différentes opérations de teinture et d'impression (Fil et al. 2014). Ces composés sont caractérisés par leur stabilité à la photodégradation, à la biodégradation et aux agents oxydants (Mishra et Bajpai, 2005). Ils constituent une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et présente ainsi un danger potentiel de bioaccumulation qui, par la suite, peut affecter l'être humain après passage dans la chaîne alimentaire (Khan et Malik, 2014 ; Mani et Bharagava, 2018).

Devant cette charge polluante élevée, le traitement de ces effluents et la réduction de la pollution à la source sont devenus une nécessité absolue. Actuellement, il n'existe pas une méthode universelle préconisée pour le traitement des effluents colorés, probablement à cause de la complexité et la variété des structures chimiques des composés qu'ils contiennent.

Dans la dernière section de cette partie, les procédés les plus couramment utilisés seront succinctement abordés.

A.5 Procédés de traitement des polluants

Les effluents textiles sont souvent des rejets très complexes chargés de quantités plus ou moins importantes de colorants et par conséquent nécessitent des traitements intensifs. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation de ces colorants aux fibres cellulosiques.

Les techniques de dépollution des eaux se divisent en quatre types : biologiques, chimiques, physiques et physico-chimiques. Le choix de tel ou tel procédé de traitement repose sur deux critères importants : le coût et l'efficacité. Pour assurer ce dernier critère, on est amené à combiner deux ou plusieurs procédés, suivant la nature des colorants utilisés et des méthodes de teinture employées pendant la production (Golob et al. 2005).

A.5.1 Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont des techniques d'épuration reposant sur l'utilisation de microorganismes capables de dégrader la matière organique (Aitcheikh et al. 2018). La majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète de certains colorants par voie biologique (Adosinda et al. 2003 ; Lopez et al. 2004). Les procédés biologiques sont adaptés à un grand nombre de polluants organiques, mais pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants et de leur toxicité (Crini et Badot, 2007). Le rapport DCO/DBO5 permet de qualifier la biodégradabilité d'un effluent, il sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées. Généralement la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO5 < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse la valeur 3 (Belghyti, 2009).

A.5.2 Procédés chimiques

- Les procédés classiques d'oxydation

Les techniques d'oxydation classiques utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits facilement dégradables par les microorganismes.

- Les procédés d'oxydation avancés (POA)

La gamme des procédés d'oxydation avancés est vaste et regroupe diverses technologies : certaines sont basées sur l'utilisation de l'ozone (ozonation assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène, ozonation couplée au rayonnement ultraviolet), ou sur l'utilisation des rayonnements ultraviolets (photolyse seule, photolyse assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène ou par l'ozone). D'autres techniques sont basées sur l'utilisation du réactif de Fenton (simple Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton), sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), sur l'utilisation d'ultrasons, sur l'utilisation de décharges plasma ou sur le bombardement électronique (Al-kdasi et al. 2004 ; Boczkaj et Fernandes, 2017).

A.5.3 Procédés physiques

- Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés. Certains paramètres sont aussi mis en jeu ; à savoir la forme des molécules, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, la présence de co-solutés, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration et l'osmose inverse. L'ultrafiltration et la nano-filtration sont des techniques très efficaces pour l'élimination de toutes les classes de colorants (Aouni et al. 2012 ; Avlonitis et al. 2008).

- Procédé d'adsorption

Le traitement par adsorption est une méthode très efficace et simple dans son utilisation. Son principe est de piéger les polluants (organiques et minéraux) par un matériau solide appelé adsorbant, mettant en jeu des interactions électrostatiques « adsorbant-adsorbat ». Il existe dans la littérature plusieurs exemples d'adsorbants (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels, charbon actif...) utilisés dans des procédés de décoloration des eaux (Ghosh et Bhattacharyya, 2002 ; Garg et al. 2003 ; Garg et al. 2004 ; Faria et al. 2004).

A.5.4 Procédés physico-chimiques

Le procédé le plus connu est la coagulation-floculation. Il est considéré comme l'un des procédés de traitement les plus importants et les plus utilisés pour les eaux et les eaux usées en raison de sa simplicité et de son efficacité. Le processus comporte deux étapes principales : la déstabilisation de la suspension colloïdale, et l'agrégation des particules déstabilisées en petits amas, ou flocons, dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de

décantation, flottation et/ou filtration. Ce procédé permet d'éliminer totalement ou partiellement les polluants des effluents, notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux matières en suspension (MES) et les macromolécules colloïdales (Zongo, 2009).

L'élimination des colorants par ce procédé fait l'objet de notre présente étude. Il sera abordé plus en détails dans les sections qui suivent.

B.1 Introduction

Dans les anciens écrits grecs et sanskrits (en Inde) datant de l'an 2000 avant J.-C., les méthodes de traitement de l'eau étaient rudimentaires, peu efficaces, mais elles existaient. Les gens à l'époque savaient que le chauffage de l'eau pouvait purifier l'eau, et ils ont également appris à filtrer sur sable et gravier. La coagulation-floculation est un processus qui a été pratiqué aussi depuis l'antiquité. Après 1500 av. J.-C., les Égyptiens ont découvert pour la première fois le principe de la coagulation. Ils avaient utilisé l'alun pour faire décanter les particules en suspension (Parson et Jefferson, 2006). Des images de cette technique de purification ont été trouvées sur le mur de la tombe d'Aménophis II et Ramsès II. Il a été mentionné que vers 77 après JC, les Romains, aussi avaient connu l'alun (Teh et al. 2016). En 1757, l'Angleterre a utilisé également l'alun dans le traitement des eaux et c'est vers 1881 qu'elle l'a appliqué dans la clarification des approvisionnements publics en eau (Bratby, 2006). Depuis lors, la coagulation-floculation s'est développée, et est devenue applicable dans les usines de traitement d'eau à grande échelle.

À travers l'histoire de la coagulation-floculation, diverses théories ont été avancées afin d'expliquer les différents phénomènes et les mécanismes mis en jeu au cours de ce procédé. La théorie de Schulze-Hardy, avancée en 1880 environ, a démontré que l'action de coagulation se produit d'autant mieux que les cations présentent une forte valence. C'est ce qui justifie l'utilisation courante des sels de fer et d'aluminium (Zongo, 2009). En 1917, Smoluchowski a développé la théorie des collisions de particules, qui forme la base de la compréhension des changements dans le nombre de particules dans le processus de coagulation. Quelques années après, Mattson (1928) a trouvé que la neutralisation électrique des suspensions d'argile par des sels d'aluminium était réalisée par les produits de l'hydrolyse de ces sels plutôt que les cations trivalents et qu'un ajustement du pH à une valeur optimal est essentiel pour avoir plus d'efficacité. Dans ce contexte, Black (1934) a étudié l'effet du pH et des divers anions sur la formation de flocons. Par la suite, les recherches se sont orientées vers des méthodes qui peuvent produire de meilleurs flocons en se basant sur de nouveaux coagulants et floculants. Dans les années quarante, Deryagin et Landau (1941), ainsi que Verwey et Overbeek (1948) proposaient, indépendamment, la théorie DLVO de la stabilité des colloïdes pour l'interaction colloïdale basée sur l'attraction de Waander Waals et l'interaction électrique qui peut provoquer une répulsion ou une attraction selon les conditions. Plus tard, Langelier et Ludwig (1949) ont développé une nouvelle théorie de la coagulation illustrant deux mécanismes d'élimination des particules colloïdales : (i) la compression de la double couche, qui permet aux particules de surmonter les forces répulsives et (ii) l'emprisonnement des particules dans un

précipité. La Mar et Healy (1963) ont élaboré ces deux mécanismes [(i) et (ii)] sur une base théorique, et ont proposé les termes respectifs, Coagulation et Floculation. Au cours des années soixante, l'introduction de la micro-électrophorèse, pour étudier la déstabilisation colloïdale, a permis la quantification du potentiel zêta, et c'était un pas important dans le développement de la théorie de la coagulation. Depuis 1980, les études scientifiques se sont concentrés sur l'élimination de la matière organique naturelle (MON) et l'optimisation des paramètres de coagulation tels que le pH, la température, la dose du coagulant, etc... (Jiang, 2001). Durant les trois dernières décennies, le processus de coagulation n'a pas cessé de se développer. En effet, les études se sont plutôt orientées vers la recherche de nouveaux coagulants et floculants, naturels ou synthétiques, polymères organiques ou inorganiques ou même des composites, dont le but d'obtenir des substances efficaces, économiques, propres, saines pour la santé humaine et en même temps amies de l'environnement.

B.2 Les particules colloïdales

Les colloïdes sont des substances constituées de particules très fines qui, du fait de leurs faibles dimensions (inférieures à 1 μm), sont pratiquement impossibles à décanter naturellement (Tableau I.B.1).

Tableau I.B.1 : Temps requis pour les particules colloïdales de chuter d'un mètre dans l'eau à 15°C (Desjardins, 1997)

<i>Diamètre (μm)</i>	<i>Densité de l'eau</i>		
	<i>2,65</i>	<i>2,0</i>	<i>1,1</i>
	<i>Temps de chute (ans)</i>		
<i>0,1</i>	<i>4,12</i>	<i>6,66</i>	<i>66,59</i>
<i>0,01</i>	<i>412,2</i>	<i>665,9</i>	<i>6659</i>
<i>0,001</i>	<i>41 222,7</i>	<i>66590</i>	<i>666905</i>

Il faudrait donc assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats, mais ces colloïdes exercent entre eux des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur rapprochement, ce qui rend donc leur suspension parfaitement stable (Duan et Gregory, 2003).

B.2.1 Caractéristiques des particules colloïdales

B.2.1.1 Origine

L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles (Desjardins, 1997).

B.2.1.2 Affinité des particules colloïdales pour l'eau

Les particules colloïdales se classent, selon leur affinité vis-à-vis de l'eau, en deux catégories : les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes:

a) Les colloïdes hydrophiles ont une grande affinité pour l'eau. Elles présentent des groupements électronégatifs de type R-NH₂, R-OH, RCOOH, capables de créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces liaisons entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau (de charge positive partielle) et les éléments électronégatifs (N, O) (portant une charge négative due au doublet d'électrons libres) sont essentiellement de nature électrostatique. La couche d'hydratation formée s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue ainsi un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux. Dans cette catégorie on trouve les protéines, amidons, gommes, mucilages et les produits organiques généralement présents dans les eaux (Nemerow, 2007).

b) Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale. Il s'agit en particulier des métaux, de leurs oxydes et de leurs hydroxydes. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau et donc pas de formation de la couche d'hydratation (Desjardins, 1997). Leur stabilité est due à la charge électrique développée par les particules qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toutes agrégations. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité (Cardot, 1999).

Entre ces deux catégories hydrophobe et hydrophile, on trouve les détergents synthétiques tels que les savons qui appartiennent à la catégorie des agents de surface avec des affinités opposées pour l'eau dont une partie hydrophile ou polaire et une partie hydrophobe ou apolaire.

B.2.1.3 Stabilité des colloïdes

a) Description de l'interface particule/solution

En général, lorsqu'un colloïde est mis en contact avec un milieu aqueux, celui-ci acquiert une charge de surface. Les origines de cette charge superficielle sont multiples, mais les plus citées sont:

- ✚ l'adsorption spécifique d'ions : des ions de type hydroxyde, hydrogène, halogénure ou métallique.
- ✚ l'adsorption de molécules chargées tels que les tensioactifs anioniques ou cationiques.
- ✚ l'ionisation et la dissociation de groupements de surface. La dissociation de ces groupements, de nature acido-basique, génère une charge de surface positive ou négative.

- ✚ la substitution isomorphe rencontrée généralement dans le cas des argiles où les ions Al^{3+} et Si^{4+} sont substitués par des ions de valence inférieure produisant une charge de surface négative (Bratby, 2006).

L'établissement d'une densité de charge superficielle génère un champ électrostatique et influe sur la distribution des espèces ioniques au voisinage de la surface, et qui a pour but la neutralisation de cette charge surfacique. Ainsi les ions de charge opposée à celle de la surface, ou contre-ions, sont attirés près de la surface alors que les ions de même charge, ou co-ions, sont repoussés. Il en résulte l'apparition d'une structure ionique au contact de la surface, appelée double couche électrique (DCE) de manière à ce que la charge totale, de surface et dans la DCE, s'annule. Plusieurs modèles physiques ont été élaborés afin de décrire l'interface surface chargée-solution électrolyte :

a1) Modèle d'Helmholtz (1879)

Helmholtz est le premier à proposer un modèle de distribution de charges. Conformément à son modèle, les charges de la surface attirent une couche plane parallèle de charges de signe opposé, formant ainsi une double couche qui fonctionne comme un condensateur plan (Fig.I.B.1). Cependant, l'agitation thermique subie par les contre-ions provoque une dispersion de ces mêmes ions dans l'espace. Ce phénomène, en désaccord avec le modèle développé par Helmholtz, est à l'origine du concept de double couche diffuse introduit indépendamment par Gouy et Chapman.

a2) Conception de Gouy (1910) et Chapman (1913)

D'après Gouy et Chapman, qui ont perfectionné le modèle d'Helmholtz, la surface chargée attire les charges de signe opposé à son voisinage, mais au lieu de se disposer selon un plan parallèle, celles-ci forment une couche diffuse ayant une distribution décroissante de la densité de charges avec la distance de séparation. De même, le potentiel va avoir lui aussi une décroissance avec cette distance en tendant asymptotiquement vers zéro au sein de la solution et loin de la surface solide (Fig. I.B.2).

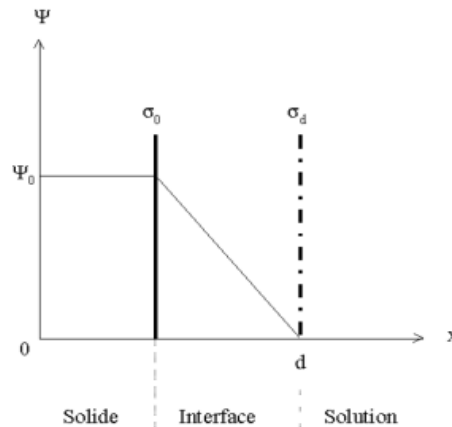


Figure I.B.1 Représentation d'Helmholtz. Ψ_0 (V) : le potentiel de surface, σ_0 ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) : la charge de surface et σ_d ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) : la charge sur le plan d (Hunter, 1981).

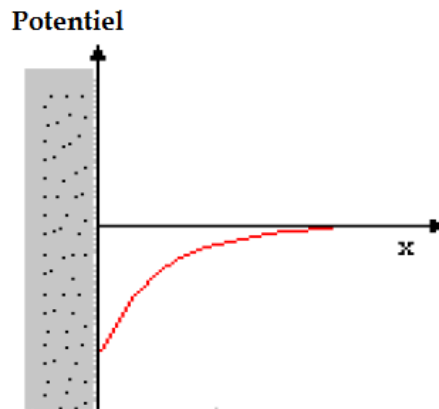


Figure I.B.2 Variation du potentiel électrostatique avec la distance dans la couche diffuse (Hamieh, 2018)

a3) Modèle de Stern (1924)

Stern s'est rendu compte que le modèle de Gouy et Chapman ne s'appliquait pas à tous les systèmes chimiques. Il proposa un modèle dit de double couche conciliant les modèles de Helmholtz et Gouy-Chapman et permettant de rendre compte de la taille finie des ions et de l'agitation thermique. Le modèle se décompose d'une :

- première couche dite compacte ou liée, appelée encore couche de Stern,
- seconde couche dite diffuse.

Il existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique (potentiel de NERNST), qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde. Dans la couche liée, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche diffuse, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions.

a4) Modèle de Grahame (1947) (Modèle de la triple couche)

Grahame a raffiné le modèle de Stern en définissant un plan supplémentaire dans la couche de Stern qu'il a baptisé «plan interne de Helmholtz (IHP)» où les ions adsorbés le sont en grande majorité sur la surface et forment une gaine rigide.

Alors que le plan de Stern a été appelé «plan externe de Helmholtz (OHP)» où les ions adsorbés, le sont non plus sur la surface mais sur d'autres ions ou molécules (Fig.I.B.3).

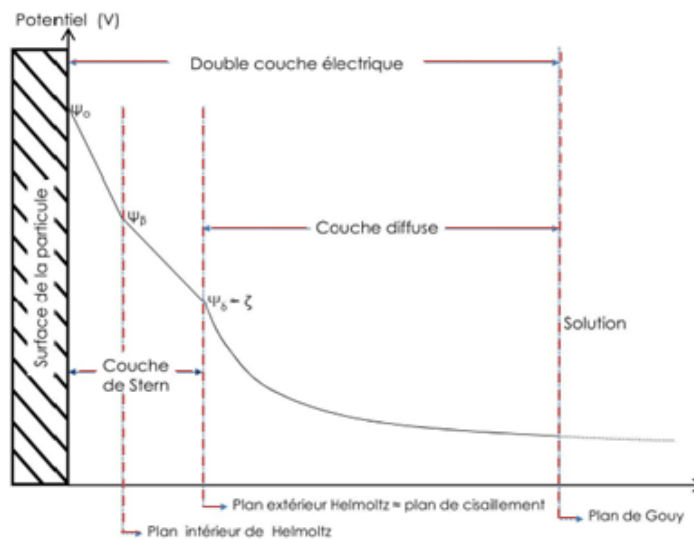


Figure I.B.3 Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la triple couche

b) Théorie DLVO (Interactions entre particules)

Derjaguin et Landau proposaient une théorie sur les interactions entre particules en 1941, et Verwey et Overbeek sont arrivés indépendamment aux mêmes conclusions en 1948. Cette théorie est appelée la théorie DLVO du nom de leur auteurs. Dans cette théorie, la coagulation, la sédimentation et la dispersion des particules sont expliquées par l'interaction entre deux forces : la force de Van der Waals attractive V_A et la force double couche électrostatique répulsive V_R . Ces forces sont parfois appelées forces DLVO. Van der Waals favorise l'agglomération, alors que la force de la double couche stabilise la suspension et favorise la dispersion. Le potentiel d'interaction issu de ce modèle est un potentiel de paires qui résulte de l'addition de deux potentiels :

$$V_T = V_A + V_R$$

En représentant cette énergie totale en fonction de la distance inter particulaire H , on obtient le profil d'énergie potentielle représenté sur la Figure.I.B.4.

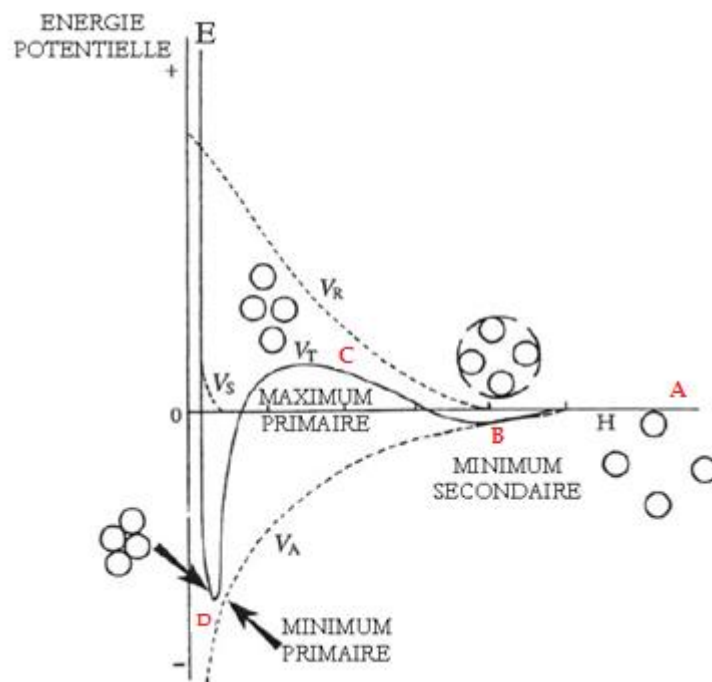


Figure I.B.4 Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance inter-particulaire

A partir de ce schéma, le comportement de la suspension en fonction de la distance moyenne entre les particules peut être décrit comme suit :

- Zone A : Lorsque la distance entre les particules est grande ($H > 100$ nm), les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules.
- Zone B : Lorsque les particules se rapprochent, les deux potentiels V_A et V_R augmentent. Mais le terme V_R croît plus lentement que V_A . Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un petit minimum secondaire pour une distance inter-particulaire d'environ 60 nm.
- Zone C : Lorsque la distance inter-particulaire diminue encore plus, V_R a un effet de plus en plus fort sur les particules. En particulier à une distance entre particules d'environ 20 nm. Ces forces répulsives ont pour résultat l'existence d'une large barrière d'énergie qui empêche l'approche des particules à plus courte distance.
- Zone D : Ceci est valable jusqu'à ce que la distance inter-particulaire soit inférieure à une certaine distance où les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives de la double couche ionique, ce qui a pour résultat la formation d'agrégats forts et irréversibles. On observe alors un puits de potentiel (minimum primaire) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, il devient très difficile de re-disperser le système.

Le comportement des particules qui se rapprochent, est dirigé par leur énergie cinétique intrinsèque :

- lorsque deux particules rentrent en collision, si leur énergie cinétique est supérieure à la barrière d'énergie d'agrégation, le choc aura pour résultat la coagulation des particules dans le minimum primaire.
- au contraire, si les particules ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour dépasser la barrière énergétique, alors la dispersion se trouve dans le minimum secondaire. Dans ce cas, les agrégats formés se retrouvent, généralement, facilement re-dispersés en modifiant l'environnement du solvant, soit en ajoutant une concentration élevée d'électrolyte ou bien en agitant le système (Islam et al. 1995).

c) Potentiel zêta

Le déplacement de la particule solide, en suspension dans un liquide, sous l'action d'un champ électrique ou sous l'influence de la gravité, entraînerait le déplacement de la couche (rigide de Stern) comprenant les ions spécifiquement adsorbés et les ions hydratés. Un plan de séparation est alors créé, il est appelé plan de cisaillement. La position de ce plan correspond à la frontière entre la couche rigide et le reste de la couche diffuse. La différence de potentiel existant entre le sein de la solution et le plan de cisaillement est appelé potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (Fig.I.B.5).

Le potentiel zêta influe directement sur la stabilité des émulsions et des suspensions, sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte, et aussi sur les caractéristiques rhéologiques (Vladimir, 2009).

La valeur du potentiel zêta nous renseigne sur la force de répulsion entre particules et donc sur la stabilité de la solution à long terme (Hunter, 1981). Il est souvent considéré que plus le potentiel zêta est élevé, en valeur absolue, plus on se rapproche des conditions de stabilité des dispersions et inversement, plus le potentiel zêta est faible plus on tend vers l'agrégation des particules.

Le potentiel zêta ζ est toujours associé à deux paramètres clés : la force ionique et le pH. Une bonne compréhension de ces paramètres et de leur impact sur la répulsion peut permettre de mieux comprendre l'agrégation ou la stabilité des particules colloïdales dans l'eau (Racine, 2012).

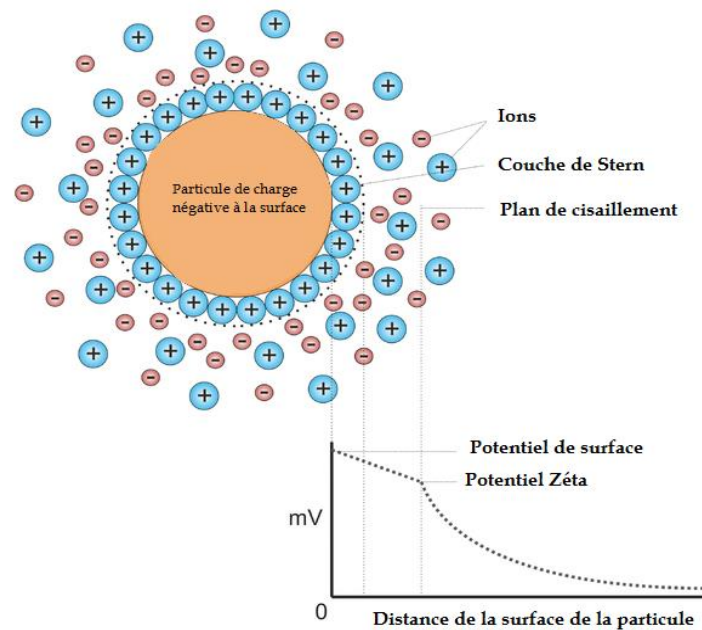


Figure I.B.5 Potentiel Zeta

B.3 Le processus de coagulation

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales, contenues dans l'eau, pour faciliter leur agglomération et, par la suite, leur décantation. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection de produits chimiques, appelés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante qui permet la diminution de la barrière énergétique.

B.3.1 Mécanisme de la coagulation

Quatre mécanismes ont été proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations (Desjardins, 1997) :

B.3.1.1 Compression de la double couche

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la densité de charge augmente dans la couche diffuse ce qui favorise sa contraction. L'effet de cette contraction consiste à changer la distribution des forces répulsives de la double couche au sein du colloïde entraînant une réduction de potentiel de surface causée par l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de Van der Waals de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules. À une concentration d'électrolyte élevée, la force de répulsion disparaît et l'agglomération des particules se fait rapidement.

Selon la formule de Debye-Huckel, l'épaisseur du nuage ionique entourant les particules colloïdales est donnée par la relation suivante :

$$\delta = \frac{0,31}{\sqrt{\sum C_i \cdot Z_i^2}} \quad (\text{I.B.1})$$

Avec :

C_i : concentration molaire de l'espèce i

Z_i : valence de l'ion i

On remarque que plus Z augmente, plus δ diminue d'où un ion trivalent ou divalent aura plus d'effet qu'un ion monovalent. Il a été montré que l'efficacité relative des électrolytes, Al^{3+} , Mg^{2+} , et Na^+ , varie dans le rapport de 1000: 30: 1. Ceci explique le grand impact des ions Al^{3+} et Fe^{3+} sur la coagulation (Shammas, 2005).

B.3.1.2 Adsorption et neutralisation des charges

Certaines espèces chimiques sont capables de s'adsorber sur la surface des particules colloïdales. Si l'espèce adsorbée porte une charge opposée à celle des colloïdes, une telle adsorption provoque une réduction du potentiel de surface et une déstabilisation des particules colloïdales (Fig.I.B.6). La réduction de la charge de surface par adsorption a un mécanisme très différent de celui de la réduction par compression de la double couche. Cette différence se manifeste dans les trois cas principaux suivants:

1. les espèces adsorbables sont capables de déstabiliser les colloïdes à une dose beaucoup plus faible que les espèces non adsorbables,
2. la déstabilisation par adsorption est stœchiométrique,
3. il est possible qu'une surdose d'une espèce adsorbable cause une re-stabilisation par inversement de charge des particules colloïdales. Le fait que les ions peuvent être adsorbés au-delà du point de neutralisation de charge jusqu'à un inversement de celle-ci, peut être expliqué par une prédominance des interactions chimiques sur les effets de répulsion électrostatique dans certains cas.

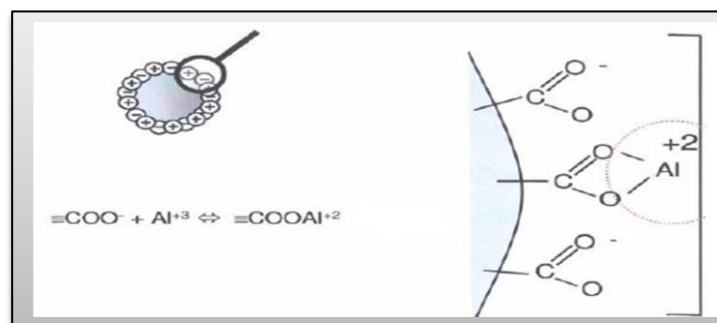


Figure I.B.6 Adsorption et neutralisation des charges

B.3.1.3 Emprisonnement des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / FeCl_3) sont ajoutées, un précipité se forme. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne (sweep coagulation) (Li et al. 2006). Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. Ce processus n'est pas stœchiométrique et ne dépend pas de la charge du coagulant.

B.3.1.4 Adsorption et pontage

Plusieurs composés naturels ou synthétiques sont connus pour leurs propriétés coagulantes. Ces produits sont caractérisés par leur grande masse moléculaire et leurs multiples charges électriques tout au long de leurs chaînes atomiques (Desjardins, 1997). Dans ce contexte, des chercheurs ont développé la théorie des ponts chimiques, capable d'expliquer le comportement observé de ces composés polymériques. Ces molécules contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales sur l'une de leurs extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules (Ruehrwein et al. 1952 ; La Mer et al. (1963) (Fig.I.B.7). Le phénomène de restabilisation pourrait être observé s'il y a un surdosage de polymère. Dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules du polymère s'accrochent à une même particule colloïdale (Desjardins, 1999).

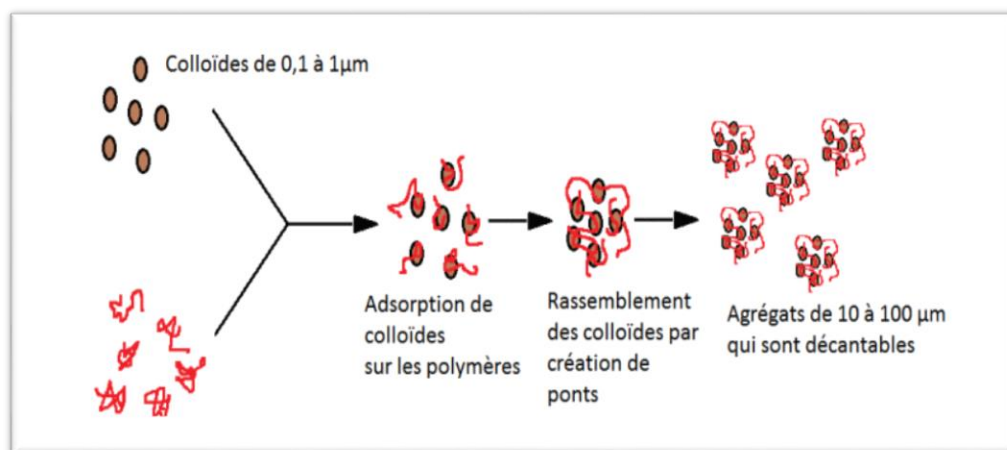


Figure I.B.7 Adsorption et pontage à l'aide de polymères (bending coagulation)

B.3.2 Paramètres influençant la coagulation-floculation

De nombreux facteurs influent sur le mécanisme et l'efficacité de la coagulation-floculation, dont certains sont liés à la qualité de l'eau à traiter (le pH, l'alcalinité, la turbidité, la

température, etc...). D'autres sont liés au traitement lui-même, à savoir : la nature et la dose du coagulant, la vitesse d'agitation, etc...

B.3.2.1 Effet de la température

Il est bien connu et admis que la baisse de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques et l'équation d'Arrhenius décrit bien cet effet sur les constantes cinétiques.

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (\text{I.B.2})$$

avec A : constante de réaction, propre au réactif concerné

Ea : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température

Une diminution de la température de l'eau entraîne une augmentation de sa viscosité ; ce qui explique les difficultés de décantation du floc, de plus la solubilité des coagulants devient plus faible, et la plage de pH optimal se rétrécit (Desjardins, 1997).

Les solutions proposées pour surmonter ces difficultés :

- a) Ajustement du pH dans la plage de pH optimal pour cette eau (à cette température).
- b) Augmentation de la quantité de coagulant, ce qui a pour effet d'accroître la probabilité de collision entre les particules.
- c) Augmentation de la turbidité de l'eau, par addition de glaise, afin d'alourdir le floc.

B.3.2.2 Effet du pH

Le pH est un des paramètres qui affecte le plus la coagulation. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation est optimale, elle est fonction du coagulant utilisé, de la concentration et de la composition de l'eau à traiter (Desjardins, 1997). Le pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui permet une meilleure précipitation. Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent de 4 à 6 et de 5 à 7, respectivement.

B.3.2.3 Effets de la vitesse et du temps d'agitation

Dans ce cas, il est très important de faire la différence entre les vitesses d'agitation durant les deux phases : coagulation et floculation. La pratique consiste à mettre en œuvre deux séquences d'agitations : une rapide qui favorise le mélange des réactifs et la déstabilisation des particules (phase de coagulation) et une lente pour favoriser les collisions entre les particules déstabilisées et ainsi entraîner leur agrégation (phase de floculation). L'opération de la coagulation est de courte durée, puisque l'agitation prolongée permet l'effraction des liaisons

entre coagulant et la surface des particules (Bratby, 2006). En floculation, le gradient de vitesse agit sur la probabilité de rencontre des microflocs, Il faut une durée suffisamment importante pour que toutes les particules se rencontrent et puissent s'agglomérer, mais pas trop grande non plus pour éviter le phénomène inverse et la remise en suspension de ces particules.

B.3.2.4 Effet des sels minéraux

La présence des cations, surtout les cations divalents, tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} , dans l'eau brute est communément considérée non seulement utile dans la coagulation des colloïdes chargés négativement mais aussi nécessaire pour l'amélioration du rendement d'élimination des composés organiques. L'effet promoteur des cations, qui se manifeste dans les phénomènes de pontage ou de complexation avec les composés organiques, suit l'ordre suivant $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Dans le cas des anions, un effet inhibiteur est observé selon l'ordre $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. Des ions tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent également entrer en compétition avec les groupements COOH et OH^- des composés organiques et complexer l'ion du métal utilisé (Al^{3+} ou Fe^{3+}) (Hecini, 2016).

B.3.2.5 Effet de la dose de coagulant

La détermination de la concentration du coagulant est un paramètre essentiel pour la déstabilisation des colloïdes. En effet, une dose de coagulant excessive entraîne une re-stabilisation des particules et une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité insuffisante de l'eau traitée. La quantité de réactifs ne peut donc se déterminer facilement. Pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par la mesure du potentiel zêta, soit par un test au laboratoire connu sous le nom de "Jar-Test".

B.4 Le processus de floculation

La floculation consiste à ajouter des polymères, de poids moléculaires élevés, qui favorisent le contact entre les particules colloïdales déstabilisées et facilitent leur agglomération sous forme de floccs. L'expression de Smoluchowski permet de comprendre ce phénomène. La formulation est la suivante.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{4}{\pi} \Gamma \Omega G t \quad (\text{I.B.3})$$

où N , N_0 : Concentration totale des particules en suspension à t et t_0 (nombre de particules/ m^3)

Γ : Facteur qui rend compte de l'efficacité des collisions (nombre de collisions effectives/ nombre totale de collisions. (Une collision effective étant une collision qui entraîne l'agrégation de deux particules).

Ω : rapport (volume de particule/volume de suspension).

G : gradient de vitesse.

t : temps de contact.

Si le paramètre Γ est égal à 1, un choc interarticulaire donne une agglomération, donc une floculation. L'élément Ω est constant, sauf intervention extérieure, car il n'y a ni création ni disparition de matière. Le gradient de vitesse G n'est qu'une valeur moyenne des vitesses spécifiques des particules dans la solution. La floculation est de qualité si le rapport N/N_0 est petit (i.e N est inférieur à N_0). Il y a donc moins de particules libres au temps t. Donc, toute augmentation d'un des paramètres énoncés, entraînera une diminution de ce rapport.


En pratique, pour réaliser une bonne floculation, la méthode préconisée se résume en une augmentation des facteurs temps de contact t, rapport de volume des particules Ω et gradient de vitesse G. L'importance relative de chacun de ces paramètres est la même. On comprend alors l'importance de l'agitation qui augmente le facteur G lors de la floculation. De même, toute injection de particules supplémentaires de type microsable, fait augmenter Ω . Il est à signaler que toutes les techniques de floculation appliquent l'un et/ou l'autre de ces principes.

La floculation, consiste en deux phénomènes de transport successifs :

- la floculation péricinétique, qui favorise la formation du microfloc. Elle est liée à la diffusion brownienne, c'est-à-dire à l'agitation thermique. Le mouvement brownien correspond au déplacement désordonné des colloïdes par le bombardement de chaque molécule d'eau.
- la floculation orthocinétique, qui permet l'obtention de floccs volumineux séparables. Elle est liée à l'énergie dissipée et est responsable en grand partie du phénomène de floculation.

B.4.1 Mécanisme de la floculation

Le pontage et la neutralisation sont les deux principaux mécanismes de floculation. Ils sont liés aux propriétés de masse et de charge du polymère et à sa conformation à l'équilibre lorsqu'il est adsorbé. Ces mécanismes peuvent intervenir en synergie ou de façon concurrentielle (Dihang, 2007).

 **Le pontage** : est le résultat de l'adsorption via des liaisons hydrogènes d'un polymère avec plusieurs particules, formant ainsi des ponts moléculaires entre particules adjacentes dans

le floc. Le pontage a lieu en présence de polymères de fortes masses moléculaires, non ioniques ou faiblement chargés. Les charges du polymère et de la particule ne jouent donc pas un rôle prépondérant. Au contraire, la taille du polymère doit être suffisante pour permettre aux différentes chaînes de s'attacher à un nombre élevé de particules. L'efficacité du pontage est en général plus grande pour les polymères linéaires que chez les polymères ramifiés (Dihang, 2007).

✚ **Neutralisation de charges** : c'est lorsque des polymères de haute densité de charge (ionicité >15%) interagissent avec des particules portant des charges de signe contraire. Il existe un dosage optimal de polymère appelé concentration critique de floculation (CCF). Cet optimum de floculation correspond à une neutralisation plus ou moins complète des charges de surface des particules déstabilisées donc à une réduction sensible du potentiel zéta. En cas d'ajout excessif de floculant, on note une inversion de charge et une re-stabilisation du système. Toute augmentation de la masse moléculaire du floculant ne modifie en rien la concentration critique de floculation, ce qui traduit le fait que la taille du polymère joue un rôle secondaire contrairement à sa charge. La force ionique, la présence de certaines espèces ioniques et le pH du milieu peuvent influencer de façon significative ce mécanisme de floculation (Dihang, 2007).

La distinction entre pontage et neutralisation des charges peut être facilement établie en considérant le comportement d'une suspension floculée vis-à-vis d'un cycle de ré-agitation : un floc formé par pontage ne se reconstitue que partiellement s'il est soumis à un gradient de vitesse supérieure à celui qui a précédé à sa formation, alors qu'un floc résultant d'une neutralisation de charges se reforme réversiblement après avoir subi le même type de rupture (Elsamrani, 2003).

C.1 Introduction

L'efficacité du processus de clarification dépend en premier lieu du coagulant utilisé. Comme il a été signalé auparavant, le choix du coagulant est très large et son influence est grande sur le procédé envisagé pour effectuer la séparation (sédimentation, flottation, filtration) et pour limiter la quantité des boues produites.

Les sels métalliques sont les coagulants les plus utilisés dans le monde. Récemment, plusieurs types de coagulants inorganiques, sous forme de polymères et de composites, ont été développés et sont actuellement largement utilisés à travers le monde.

Dans cette partie, nous allons voir dans un premier temps, les différents types de coagulants (inorganiques, organiques, composites, etc.), leurs classifications, leurs mécanismes réactionnels ainsi que les avantages et les inconvénients qui résultent lors de leurs utilisations. Dans un deuxième temps, l'attention va être portée sur les floculants, synthétiques et naturels, notamment les matériaux utilisés dans cette étude.

C.2 Les Coagulants

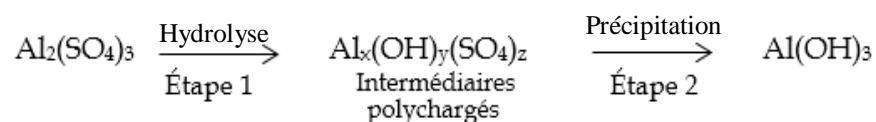
C.2.1 Les coagulants chimiques

C.2.1.1 Les coagulants de type sels métalliques

a) Les sels d'aluminium

Le sulfate d'aluminium est parmi les sels d'aluminium les plus utilisés. C'est un sel basique, hydraté, commercialisé sous la forme solide $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, il se dissocie dans l'eau en ions aluminium et sulfate, conduisant à des réactions chimiques avec les ions hydroxydes de l'eau.

En général, la mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes. A titre d'exemple, le cas du sulfate d'alumine est très significatif. Les réactions peuvent être représentées de la façon suivante :



- L'étape 1 : est une phase d'hydrolyse où des intermédiaires polychargés positivement se forment. Il s'agit de :

- ✓ cinq monomères (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ molécule, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$),
- ✓ trois polymères d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, et $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$).

Ces composés, comportant l'atome d'aluminium dont le nombre d'oxydation est élevé, sont très efficaces pour neutraliser la charge primaire négative des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement (Jiang, 2001).

La formation de ces composés est très rapide, de l'ordre de 0,1 s. Elle dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence des intermédiaires polychargés (Fig.I.C.1).

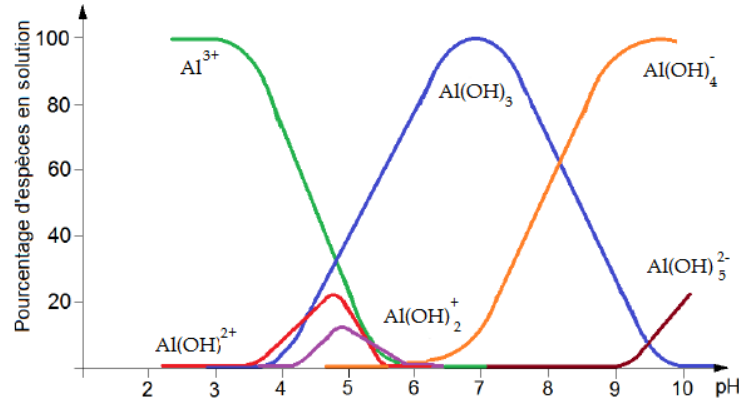


Figure I.C.1 Répartition des produits d'hydrolyse du sulfate d'aluminium selon le pH

Plusieurs autres formules des espèces polymériques peuvent être trouvées dans la littérature, mais $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (souvent appelé Al_{13}) s'est avéré être le polymère le plus efficace et l'espèce la plus stable (Jiang, 2001).

Le tableau I.C.1 résume les différentes réactions d'hydrolyse et de polymérisation des espèces d'aluminium et leurs constantes d'équilibre à 25°C.

Tableau I.C.1 Réactions d'hydrolyse de Al (III) et constantes d'équilibre à 25°C (Jiang et Graham, 1998)

Reaction	log K (25°C)
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4.97
$\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-4.3
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-5.7
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-8.0
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-7.7
$3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13.97
$13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98.73
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31.5
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{c}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33.5

- L'étape 2 : phase de formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. C'est l'élément qui assure la coalescence entre les colloïdes déstabilisés.

Cette réaction dépend de l'agitation et du pH du milieu. La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2 (Cardot, 1999). Entre ces deux valeurs, le précipité est prédominant. De plus, la forme dissoute Al^{3+} est inexistante.

Dans le cas de l'élimination de la matière organique par coagulation au sulfate d'aluminium, Amirtharajah (1988) propose un diagramme donnant les différents mécanismes de coagulation en fonction du pH du milieu ainsi que le pH optimal. Trois zones distinctes peuvent être définies (Fig. I.C.2) :

- Zone de coagulation floculation par neutralisation des charges (déstabilisation-adsorption) : cette zone définit le domaine d'application de la théorie originale de la coagulation où les colloïdes sont déstabilisés par annulation des charges, baisses des énergies de répulsion et de compression de la double couche sous l'effet des espèces polycationiques de l'aluminium.
- Zone de coagulation par piégeage : dans cette zone, les colloïdes sont piégés par recouvrement avec $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ et se précipitent.
- Zone mixte : cette zone indique le domaine où peuvent coexister les deux mécanismes mais qui dépend de la nature du matériau colloïdal.

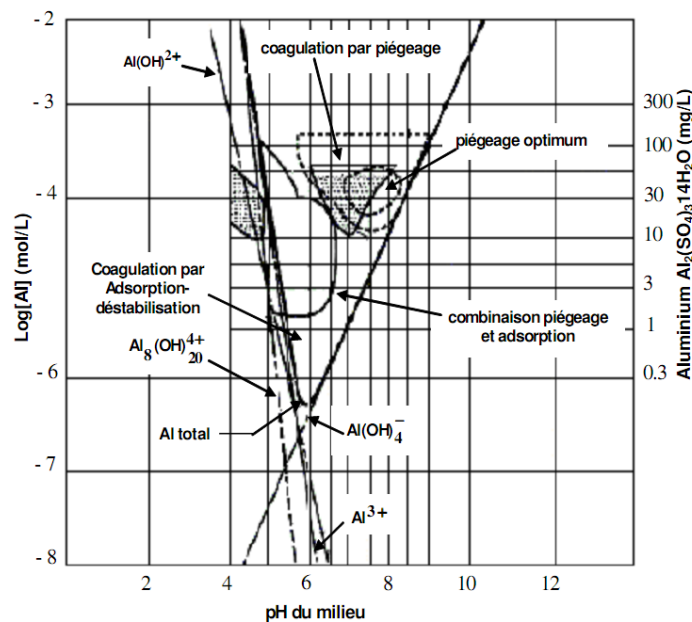


Figure I.C.2 Diagramme de coagulation au sulfate d'aluminium (Amirtharajah, 1988)

Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale correspondant soit à la formation d'espèces qui ne permettent pas la coagulation, comme Al(OH)_4^- , soit à une concentration en aluminium trop faible.

b) Les sels de Fer

Le fer s'hydrolyse dans l'eau, de la même façon que l'aluminium, et subit des réactions hydrolytiques qui conduisent à la formation de monomères (Fe^{3+} , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_4^-), dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, trimère $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ et du précipité $\text{Fe(OH)}_3(\text{am})$.

Sur le tableau I.C.2 sont résumées les différentes réactions d'hydrolyse et de polymérisation des espèces du fer et leurs constantes d'équilibre à 25°C.

Tableau I.C.2 Réactions d'hydrolyse de Fe (III) et constantes d'équilibre à 25°C (Jiang et Graham, 1998)

Reaction	log K (25°C)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.2
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	-3.5
$\text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+$	-6
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-10
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2.9
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-6.3
$\text{Fe(OH)}_3(\text{am}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38.7
$\alpha\text{-FeOOH(c)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-41.7

En outre, il existe une gamme d'espèces polymériques solubles de Fe (III) de masses moléculaires moyennes et élevées qui se forment au cours du processus d'hydrolyse, avant la formation des précipités. Ces espèces polymériques peuvent être représentées par les formulations générales : $\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$ et /ou $[\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_{x+r}]^{(2x-2y-r)+}$.

Les coagulants ferriques présentent certains avantages qui peuvent se résumer aux principaux points suivants (Shammas, 2005) :

- 1- la coagulation est efficace sur une gamme plus large de pH, généralement de 4 à 9. Cependant, les pH correspondant aux meilleures performances se situent entre 3,5 et 6,5 et plus de 8,5. Aucune re-dissolution de Fe(OH)_3 n'est à craindre aux pH élevés. La figure I.C.3, montre clairement les différents domaines de pH correspondant à la stabilité des différents produits d'hydrolyse.

- 2- la formation de gros floccs qui ont tendances à se déposer rapidement.
- 3- les sels ferriques sont plus efficaces en termes de fourniture d'une eau acceptable quant à son aspect, son goût et son odeur.

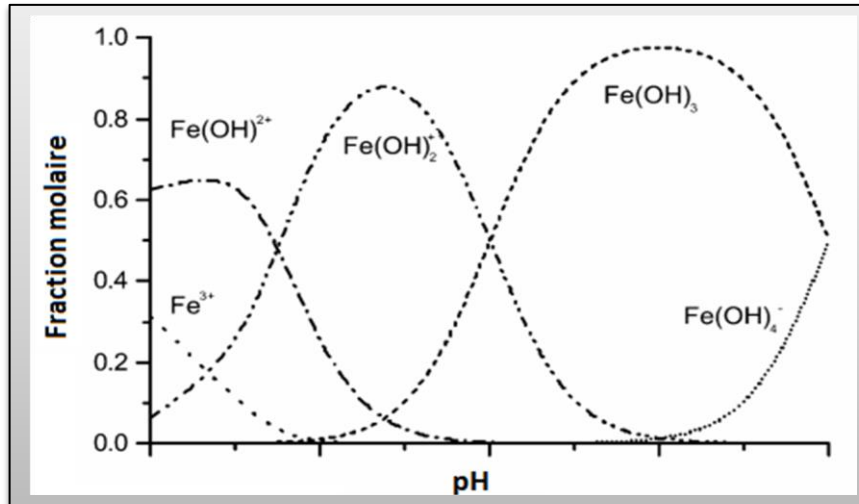


Figure I.C.3 Proportions (fractions molaires) des produits d'hydrolyse dissous du fer en équilibre avec les hydroxydes amorphes en fonction du pH

C.2.1.2 Coagulants de type polymères organiques

Les coagulants organiques, parfois utilisés à la place ou en complément des coagulants minéraux, sont des polymères de synthèse (polyamines quaternaires) chargés positivement, la charge cationique étant apportée par une fonction ammonium quaternaire. Ces polymères sont de faible masse moléculaire ($<10^6$ D) et les deux principales familles utilisées comme coagulants dans la production d'eau potable sont :

- 1- Les Polydiallyldiméthylammoniumchlorure (Poly-DADMAC), $C_8H_{16}NCl$, synthétisés par cyclo-polymérisation du monomère DADMAC (Fig.I.C.4),

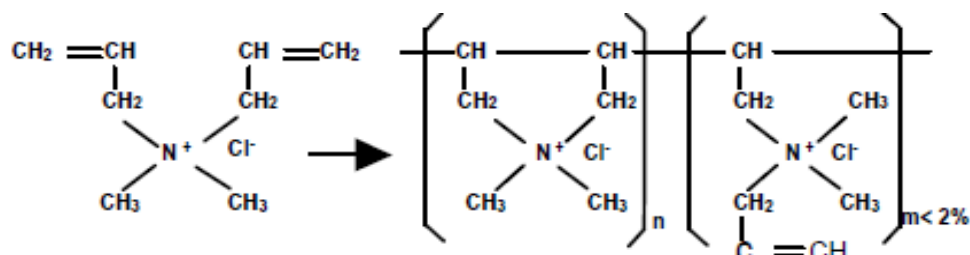


Figure I.C.4 Structure chimique des Poly-DADMAC

- 2- Les polyamines Epichlorhydrine-diméthylamine (Epi-DMA), $(C_5H_{12}ONCl)_n$, synthétisées par polycondensation de diméthylamine et épichlorhydrine (Fig.I.C.5).

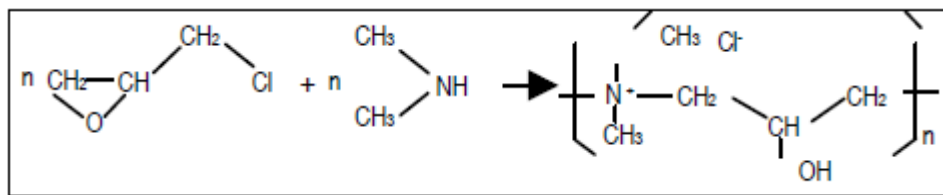


Figure.I.C.5 Structure chimique de l'Epi-DMA

Il existe d'autres produits, tels que les polyamines et les polyéthylènimines, utilisés principalement en clarification d'eaux résiduaires industrielles.

a) Avantages des coagulants organiques cationiques

Les avantages des coagulants organiques cationiques par rapport aux réactifs conventionnels sont les suivants (Baudin et al. 2005):

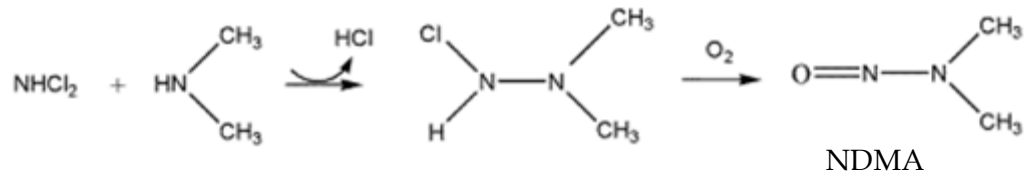
- Dosage en faible concentration,
- Efficacité sur une large gamme de pH,
- Faible impact de ces réactifs sur le pH de l'eau coagulée. Ainsi les corrections de pH et d'alcalinité sont réduites, voir abandonnées, diminuant ainsi les coûts des réactifs,
- Élimination des matières organiques dissoutes,
- Maîtrise et contrôle du problème d'encrassement des filtres avec un accroissement des cycles de filtration et une diminution des pertes en eau par lavage,
- Élimination des algues monocellulaires,
- Les polymères sont en général moins corrosifs que les coagulants minéraux ; ce qui signifie moins de problèmes de maintenance. Notons qu'un produit est classé corrosif par rapport à un métal lorsqu'il dépasse le seuil de 6,25 mm/an, les polymères organiques ne dépassent pas les 4 mm/an, tandis que les sels classiques dépassent les 10 mm/an,
- Limitation du risque de teneur élevée en aluminium dans l'eau traitée,
- Obtention de meilleurs abattements de microorganismes « *Cryptosporidium* »,
- Réduction du volume de boues produites de 30 à 50%, grâce à la réduction de formation des hydroxydes. De plus, ces boues sont plus facilement déshydratables.

b) Inconvénients des coagulants organiques cationiques

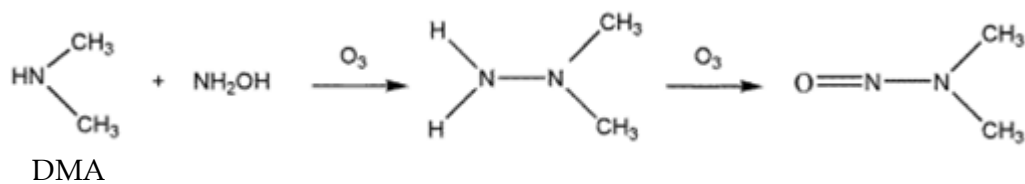
L'inconvénient majeur de ces polymères est le risque de contamination des eaux traitées par les sous-produits de désinfection. A titre d'exemple, le poly-DADMAC et l'EpiDMA peuvent

être précurseurs, après oxydation, du DMA (diméthyl-amine) ou du TMA (triméthyl-amine). Ces derniers sont, à leur tour, la source d'un sous-produit, connu comme étant très nuisible : le NDMA (N-Nitroso-diméthyl-amine). Les deux réactions de sa formation sont (Sgroi et al. 2017).

❖ Chloramination,



❖ Ozonation,



Ces produits, à des doses relativement faibles, sont considérés comme cancérigènes pour les êtres humains et très toxiques pour la vie aquatique (US EPA, 1980).

C.2.1.3 Coagulants de type polymères inorganiques

Les coagulants inorganiques polymérisés (Inorganic Polymerized Coagulants (IPC)) ont été développés depuis les années 1960 (Zhu et al. 2011). Ils ont montré leur performance supérieure dans les traitements des eaux et des eaux usées. Ceci est attribué à leur gamme de pH plus large, leur sensibilité insignifiante à la température de l'eau, ainsi qu'aux plus faibles doses requises pour un traitement efficacité et par conséquent des concentrations résiduelles minimales en ions métalliques (Ødegaard et al. 1990).

a) Sels métalliques polymérisés à base de fer

Lors de la préparation des polymères inorganiques à base de fer, les solutions concentrées de sels de fer (III) sont partiellement neutralisées par l'addition d'une base. La méthode de titrage, adapté des travaux de Van der Woude et de Bruyn (1983), est présentée par la figure I.C.6. Le pH de la solution est tracé en fonction de la base ajoutée indiquée par r_{OH} (le nombre des OH ajoutés à la solution par atome de fer (III) total dans la solution ($r_{\text{OH}} = \text{OH ajoutés}/\text{Fe(III)}_{\text{T}}$)).

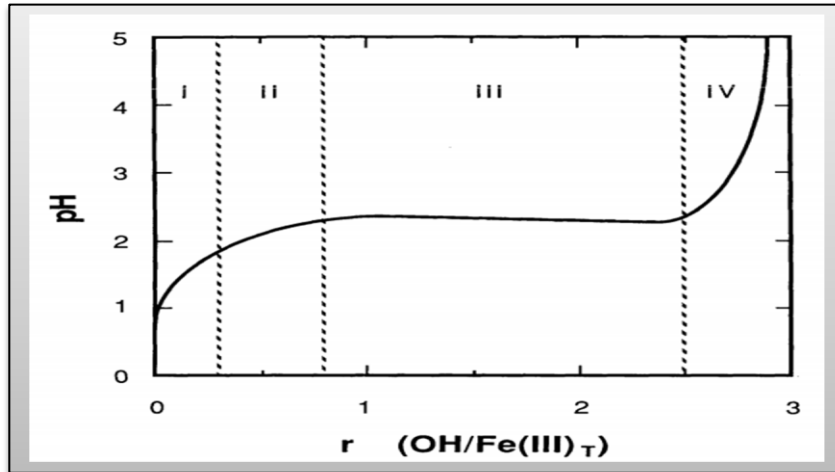


Figure I.C.6 Titration de la solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Fe}(\text{III})_T$) par une base d'après Van der Woude et de Bruyn (1983)

Le titrage peut être divisé en quatre régions (O'Melia, 1989) :

- Dans la région I, $0 < r_{\text{OH}} < 0,2$, les principales espèces de Fe (III) sont des monomères et des dimères tels que Fe^{3+} , FeOH^{2+} et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$.
- Dans la région II, $0,2 < r_{\text{OH}} < 0,8$, des polymères plus grands que le dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ sont formés. Des solutions métastables contenant des espèces polymériques cationiques de Fe (III) peuvent également être obtenues. La limite inférieure de la région II ($r_{\text{OH}} = 0,2$) correspond bien à la limite de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$. Des espèces polymériques Fe (III), thermodynamiquement instables, sont aussi formées lorsque le système devient instable par rapport à la phase solide amorphe. La cinétique de polymérisation et de précipitation est fortement affectée par la concentration de la solution mère de fer (III), la dose et la méthode d'addition de la base, la force ionique, la température et l'effet de l'anion spécifique.
- Dans la région III, $0,8 < r_{\text{OH}} < 2,5$, Van der Woude et de Bruyn rapportent une précipitation rapide de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$. Pour $r_{\text{OH}} = 2,5$, la précipitation est presque complète.
- Dans la région IV, $r_{\text{OH}} > 2,5$, une dose supplémentaire de la base peut neutraliser la charge positive sur le précipité.

Leprince et al. (1984) rapportent l'existence d'espèces polymériques de Fe (III) jusqu'à $r_{\text{OH}} = 2,5$ dans des solutions de FeCl_3 partiellement neutralisées, indiquant que la limite supérieure de la région II peut ne pas être fixée à $r_{\text{OH}} = 0,8$. Il est possible qu'une grande variété de préparation de fer (III) "polymères" allant de petits polymères cationiques aux précipités de fer (III) amorphe colloïdal puisse être obtenue selon les conditions opératoires.

Parmi les sels polymérisés à base de fer les plus utilisés, on peut citer : le chlorure polyferrique (PFC) et le sulfate polyferrique (PFS).

✚ Le sulfate Polyferrique (PFS) est un intermédiaire entre le sulfate ferrique et l'hydroxyde de fer. Il a une formule générale $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ ($n < 2$, $m > 10$) (Fan et al., 2002). Ce coagulant a prouvé sa forte capacité à éliminer la turbidité, le carbone organique dissous (COD), la couleur et les métaux lourds (Fan et al. 2003).

b) Sels métalliques polymérisés à base d'Aluminium

La basicité, est une propriété importante des polymères inorganiques à base d'Aluminium. Plus celle-ci est élevée, plus la consommation d'alcalinité dans le processus de traitement est faible et donc peu d'impact sur le pH. Ces coagulants sont efficaces sur une gamme de pH plus large par rapport à l'alun. En effet, les études ont montré qu'ils peuvent agir, de manière satisfaisante, dans le domaine de pH allant de 5,0 à 8,0. En plus de l'élimination du problème de la concentration résiduelle d'aluminium, la diminution de la concentration des sulfates ajoutés à l'eau traitée est un autre avantage important. Sachant qu'une eau brute dont la concentration de sulfate égale à 3 - 5 mg/l aura typiquement une concentration de 15- 25 mg/l en SO_4^{2-} après traitement avec l'alun, ce qui peut entraîner une production élevée de sulfure d'hydrogène dans le réseau d'égout, entraînant par conséquent des problèmes d'odeurs et de corrosion.

✚ PACl (chlorure polyaluminium)

La préparation de PACl se fait par hydrolyse contrôlée d'une solution de chlorure d'aluminium. Plus chers que les sels non polymérisés, leur utilisation conduit à une dose de traitement inférieure et surtout à une excellente qualité de l'eau traitée, une meilleure cohésion des boues et une faible teneur en aluminium résiduel. Ces produits sont particulièrement recommandés (Wei et al. 2015).

C.2.1.4 Coagulants hybrides

Les matériaux hybrides utilisés dans la coagulation-floculation peuvent être classés en quatre groupes : (i) Inorganique, (ii) Organique, (iii) polymère naturel et (iv) biopolymère. Ils peuvent être composés pour former de nouveaux matériaux hybrides en combinant les uns avec les autres.

La classification des matériaux hybrides, comme indiqué dans le tableau I.C.3, est établie en fonction des combinaisons qui ont été rapportées dans des publications récentes. Les matériaux hybrides qui ont été développés sont de nature: inorganique-inorganique, organique-

organique, inorganique-organique, polymère naturel-inorganique, polymère naturel-organique, inorganique-biopolymère, polymère naturel-polymère naturel.

Tableau I.C.3 Classification des matériaux hybrides (Lee et al. 2012)

Type de matériaux hybrides	Matériaux hybrides
<i>Inorganique-inorganique</i>	PACS (chlorure-sulfate polyaluminium)
	PASiC (silicate-chlorure polyaluminium)
	PFSiS (silicate-sulfate polyferrique)
	PFSiC (silicate-chlorure polyferrique)
	PAFC (chlorure polyalumino-ferrique)
	PAFSiC (silicate-chlorure polyalumino-ferrique)
	PFASiS (silicate-sulfate polyferro-aluminium)
	PAMS (magnésium-sulfate polyaluminium)
	PFMS (magnésium-sulfate polyferrique)
	PZSiS (silicate-sulfate polyzinc)
	PFPS (phosphate-sulfate polyferrique)
	PFS-Na-Bentonite (sulfate polyferrique-bentonite-Na)
	Nanoparticules PFC-magnétiques
	Clinoptilolite- $Al_2(SO_4)_3$
	Sulfate d'oxotitanium- $Al_2(SO_4)_3$
$FeCl_3$ -PAC(chlorureferrique-chlorure polyaluminium)	
<i>Inorganique-organique</i>	$Al(OH)_3$ -PAM (hydroxyde d'aluminium-polyacrylamide)
	$CaCl_2$ -PAM (chlorure de calcium-polyacrylamide)
	$FeCl_3$ -PAM (chlorure ferrique-polyacrylamide)
	$MgCl_2$ -PAM (chlorure de magnésium-polyacrylamide)
	$Mg(OH)_2$ -PAM (hydroxyde de magnésium-polyacrylamide)
	PAC-PAM (chlorure polyaluminium -polyacrylamide)
	PFS-PAM (sulfate polyferrique -polyacrylamide)
	PAFC-CPAM (chlorure polyalumino ferrique-polyacrylamide cationique)
	$Al_2(SO_4)_3$ -PDMDAAC (sulfate d'aluminium-chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
	$FeCl_3$ -PDMDAAC (chlorure ferrique- chlorure de polydiméthyldiallylammonium)

	FeSO ₄ -PDMDAAC (sulfate ferreux - chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
	PFS-FeSO ₄ -PDMDAAC (sulfate polyferrique - sulfate ferreux-chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
	PAC-PDMDAAC (chlorure polyaluminium - chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
	PFS-PDMDAAC (sulfate polyferrique - chlorure de polydiméthyldiallyl ammonium)
	PFC-PDMDAAC (chlorure polyferrique - chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
	PFAC-PDMDAAC (chlorure polyferro aluminium -chlorure de polydiméthyldiallylammonium)
<i>Inorganique - polymère naturel</i>	Al ₂ (SO ₄) ₃ -CTS (sulfate d'aluminium-chitosane)
	PAC-CTS (chlorure polyaluminium -chitosane)
	PAFSi-CTS (silicate polyalumino ferrique -chitosane)
<i>Organique - polymère naturel</i>	SAG-g-PAM (alginate de sodium greffé polyacrylamide)
	Chitosan-g-N, N-diméthylacrylamide
	PAM-g-CMS (polyacrylamide greffé carboxyméthyl amidon)
	CMC-amidon (carboxyméthylcellulose -amidon)
<i>Organique - Organique</i>	Poly(acrylamide-co- acide acrylique)
<i>Polymère naturel - polymère naturel</i>	Copolymère amidon cationique -chitosane

C.2.1.5 Mise en évidence de la performance des IPC et des coagulants hybrides

Plusieurs travaux sur l'efficacité des IPC et des coagulants hybrides ont été rapportés dans la littérature.

✚ Fan et al (2003) ont étudié l'élimination de l'arsenic (V) de l'eau, par une série de coagulants y compris : i) les polymères inorganiques (chlorure polyferrique (PFC), sulfate polyferrique (PFS), chlorure polyaluminium (PAC), sulfate polyaluminium (PAS)), ii) les coagulants conventionnels (chlorure ferrique, sulfate ferrique, chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium). Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'élimination de l'arsenic par coagulation aux polymères inorganiques était de 10 à 20% plus élevée que celle des coagulants classiques. De plus, les IPC à base de fer, moins affectés par le pH, présentaient de meilleurs résultats par rapport aux autres coagulants.

✚ Dans le but d'élucider le mécanisme d'élimination des polluants par PFC, Lei et al (2009) ont étudié la distribution des espèces de fer dans la solution de PFC en fonction de la basicité du milieu. Ils ont constaté qu'avec l'augmentation de ce paramètre la quantité d'espèces monomères diminuait, tandis que la quantité d'espèces polymériques augmentait significativement, ce qui a expliqué l'élimination des algues et des acides humiques par différents mécanismes. Il a été également remarqué que dans le cas de faible basicité, les algues s'adsorbaient sur la surface des floccs, mais en augmentant celle-ci, l'élimination se faisait par piégeage dans la partie interne des floccs. Par contre, l'élimination des acides humiques débutait par la formation des complexes avec les espèces ferriques ($\text{HA}-[\text{Fe}_m(\text{OH})_x]_n^{(3m-x)n+}$), puis ces complexes sont agglomérés et éliminés par la suite.

✚ Wei et al (2010) ont synthétisé un nouveau coagulant, le magnésium sulfate poly-ferrique PFMS, par l'ajout de sulfate de magnésium dans PFS. Les conditions de préparation du PFMS étaient optimisées à une température de réaction de 60-70°C ; un rapport molaire Mg/Fe 0,2-0,4 et une dose d'oxydant de 6%. Dans le traitement des eaux municipales, PFMS a prouvé une efficacité plus importante que celle de PFS et PAC.

✚ De leur côté, Zhang et al (2012) ont préparé un coagulant hybride type polysilicate, appelé calcium-silicate sulfate poly-aluminium (PACSS), destiné à l'élimination des matières en suspension (MES) et la matière organique des eaux usées d'une tannerie (COD_{Cr}). Ce coagulant a été préparé à partir du résidu de carbure de calcium, du silicate de sodium et du sulfate d'aluminium. Les études portant sur la coagulation-floculation indiquaient que les taux d'élimination de la turbidité et le COD_{Cr} atteignaient respectivement, 96,2%, 84,3%. La comparaison des taux d'élimination de COD_{Cr} entre PACSS, PAC (chlorure poly-Aluminium) et AS (sulfate d'aluminium) a montré que, pour une dose de PACSS égale à 37,5 mg/L, le taux d'élimination est de plus de 80%, alors qu'il est seulement de 75% et 40%, respectivement à une dose plus élevée en PAC et AS.

✚ Récemment, les recherches de Wei et al (2016) ont porté sur la préparation, par copolymérisation, d'un coagulant composite « le zinc sulfate poly-ferrique (PFZS) ». Les conditions opératoires optimisées pour la température, le ratio Zn/Fe et le temps de vieillissement de PFZS étaient respectivement, 70 °C, 1.0 et 3.0 h. Le traitement des eaux usées municipales par PFZS, notamment l'élimination de la turbidité, a présenté une meilleure

performance par rapport au sulfate polyferrique (PFS) (les rendements, à pH optimale de 7 à 9, sont de plus de 93 % pour 12 mg/L en PFZS et 90 % pour 16 mg/L de PFS).

✚ Dans une étude plus récente, qui a porté sur la réactivité du magnésium silicate polyferrique (PFMSi), Liu et al (2017) ont démontré l'efficacité de ce coagulant lors de l'élimination de la turbidité, l'UV₂₅₄ et le carbone organique total. Plus encore, ce coagulant était nettement meilleur que PAC (chlorure poly-aluminium).

C.2.2 Coagulant naturels

Historiquement, les coagulants naturels sont apparus bien avant les coagulants synthétiques et les sels chimiques. Cependant, le manque de connaissances scientifiques au niveau de leur mécanisme de fonctionnement et de leur efficacité a ralenti les recherches réalisées sur ces substances (Ndabigengesere et Narasiah, 1998). Les coagulants d'origine naturelle peuvent être des alternatives envisageables pour remplacer l'alun et le chlorure ferrique en raison de leur biodégradabilité, leur coût peu élevé et de leur non toxicité pour l'homme et l'environnement.

C.2.2.1 Extrait de graines de Moringa Oleifera

L'extrait des graines séchées de Moringa Oleifera, plante tropicale appartenant à la famille des Moringaceae, contient un coagulant aux propriétés fort intéressantes. Il existe une quarantaine de variétés de cette plante, dont certaines montrent de meilleures performances dans le traitement des eaux usées (Ndabigengesere et Narasiah, 1998). Plusieurs études montrent que cet extrait de plante offre de bons rendements pour réduire la turbidité, la présence de microorganismes (Taiwo et al. 2020), la dureté de l'eau et les métaux lourds (Sotheeswaran et al. 2011).

Cependant, il y a si longtemps, les femmes soudanaises utilisaient couramment cette technique pour traiter l'eau trouble du Nil (Ali et al. 2009).

C.2.2.2 Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide provenant de la désacétylation de la chitine, un composé grandement similaire à la cellulose. On trouve la chitine dans les parois cellulaires de champignons et d'algues, dans les exosquelettes d'arthropodes et d'insectes, mais aussi dans les céphalopodes, les mollusques, etc. C'est le biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose (El Knidri et al. 2018).

Plusieurs études ont montré que le chitosane est un agent coagulant et floculant efficace dans le traitement des eaux industrielles. Des réductions de 70 % à 98 % dans la teneur en MES et de 55 % à 80 % dans la demande chimique en oxygène (DCO) ont été observées pour ces eaux usées (Jun et al. 1994). Le chitosane peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres coagulants, tels les sels métalliques à base d'aluminium ou de fer. Mise à part sa grande disponibilité, le grand intérêt à utiliser ce composé provient du fait qu'il est biodégradable et pratiquement non toxique (Kean et Thanou, 2010).

C.2.2.3 Autres coagulants naturels

Il existe plusieurs autres matériaux naturels qui peuvent jouer le rôle de coagulant. Quelques exemples sont regroupés dans le tableau I.C.4.

Tableau I.C.4 Coagulants naturels à base des plantes (Choy et al. 2014)

Nom de la plante	Efficacité
Cactus	
Cereus repandus	Turbidité résiduelle similaire à l'alun (<10 NTU) mais à une dose de coagulant beaucoup plus faible.
Stenocereus griseus	Réduction de la couleur de 50 à 25 unités dans l'eau traitée.
Opuntia ficus indica (Figuier de Barbarie)	Élimination du nickel et du chrome d'au moins 65%. Réduction des bactéries jusqu'à 20%. Turbidité plus faible à pH 6.
Céréale	
Oryza sativa (Riz asiatique)	L'élimination de la turbidité à 96,4% (pour une turbidité initiale de 1000 mg/l).
Zea mays (Maïs)	Plus de 20% d'élimination de cadmium et de zinc.
Fruit à coque	
Jatropha curcas (Pourghère)	Élimination d'Escherichia coli et de coliformes fécaux d'au moins 60%. Élimination de la turbidité (~ 99%).
Strychnos potatorum	Réduction d'au moins 40% des <i>E. coli</i> et des bactéries. Enlèvement de la dureté magnésienne jusqu'à 30%.
Arbustes	
Cassia alata (Dartrier)	Recommandé pour l'élimination de MES.
Maerua subcordata	Contient des quantités relativement importantes de protéines et de polysaccharides (principalement l'amylopectine, responsable des propriétés de coagulation.
Prosopis juliflora	Meilleures performances à pH 11.
Epice	
Trigonella (Fenugrec)	Meilleure élimination de MES à pH 4.

C.3 Les Floculants

Les floculants (aides coagulants), sont des produits chimiques d'origine naturelle ou synthétique. Ils ont un poids moléculaire élevé et une chaîne atomique très longue. Ils sont utilisés pour augmenter la taille des flocules primaires et obtenir ainsi une meilleure décantation.

C.3.1 Les floculants synthétiques

Ce sont des polymères organiques de haut poids moléculaire. Ils présentent sur leur chaîne des groupements chimiques fonctionnels ionisables. Ils se différencient, du point de vue chimique, par leur taille moléculaire et par le caractère ionique de leurs groupements actifs. Ils sont classés en quatre catégories : (i) cationiques (chargés positivement), (ii) anioniques (chargés négativement), (iii) amphotères (chargés positivement et négativement) et (iv) non ioniques (pas de charges) (Lourenço et al. 2018). L'efficacité de la floculation est considérablement affectée par la nature des charges, le poids moléculaire et la densité de charge du polymère. Les floculants organiques synthétiques sont à base de différents monomères comme l'acrylamide, l'acide acrylique, le chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), l'acide styrène sulfonique etc. Les polyélectrolytes anioniques (Polyacrylamides anioniques) sont très utilisés dans le traitement des eaux. La plupart des floculants anioniques commercialisés renferment des ions carboxylate et sulfonate dans leurs structures, et sont souvent des copolymères d'acrylamide (Lourenço et al. 2018).

C.3.2 Les floculants naturels

- Les floculants minéraux : tels que le charbon actif en poudre, certaines argiles, la silice activée, etc. Ils sont caractérisés par leur coût faible et leur rôle important dans le processus de coagulation-floculation (Desjardins, 1999).
- Les floculants organiques : certains sont fabriqués à partir de produits naturels tels que les alginate (extraits d'algues de caractère fortement anionique), les amidons (extraits de graines végétales), certains dérivés de la cellulose, les polysaccharides (gomme de caroube, gomme de guar, etc.), les gélatines, les tannins, le mucilage, etc.

C.4 Matériaux naturels utilisés dans cette étude

C.4.1 Argile

C.4.1.1 Généralités

L'argile est une matière naturelle employée dès l'antiquité. L'abondance et la disponibilité des matériaux argileux expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps (Harrat, 2007). Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, etc., et l'altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles (Khenifi, 2010). Le domaine d'application de ces matériaux s'avère très vaste et varié. Ils ont connu jusqu'à présent un intérêt important dans plusieurs domaines comme catalyseurs et/ou précurseurs catalytiques, échangeurs d'ions, adsorbants, et dans diverses applications médicales et cosmétiques, etc. (Khenifi, 2010).

La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme les oxydes et hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz, etc (Bentahar, 2017).

C.4.1.2 Définition

Le terme générique « argile » peut être défini en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

- Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silico-alumineuses, présentant une forte teneur en minéraux. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes, ... (Bouziane, 2007).

- Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 μm . Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (2 à 20 μm) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite) (Bouziane, 2007).

C.4.1.3 Structure de base

La structure de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire.

Chaque feuillet est formé par la superposition de deux ou trois couches cristallisées. Il existe deux types de couches :

- ✓ La couche tétraédrique (Fig.I.C.7 (a), (b)) est constituée par des ions Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.
- ✓ La couche octaédrique (Fig.I.C.7 (c), (d)) est constituée par des ions Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- (Khenifi, 2010). L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

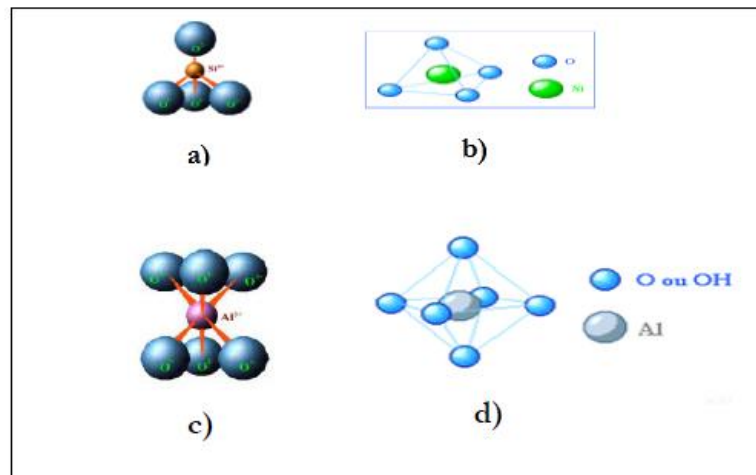


Figure I.C.7 Couches cristallisées d'un feuillet :
a) et b) Tétraèdre de silice ; c) et d) Octaèdre d'aluminium (Grim, 1959)

C.4.1.4 Classification des minéraux argileux

Il existe deux types de classification :

- Classification basée sur des notions structurales (nombre de couches octaédriques et tétraédriques) : les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique. Le tableau I.C.5 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau I.C.5 Classification des principaux groupes de minéraux argileux

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	kaolinite	kaolinites	dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
	talc	serpentine	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
			pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
			talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	smectite	smectites dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$
			smectites trioctaédriques	saponite

2:1	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique	vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	micas	micas dioctaédrique	muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2:1:1	chlorite	chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

- Classification basée sur l'épaisseur du feuillet. Dans ce cas, on distingue quatre groupes :
 - ✓ **Minéraux à 7 Å** (kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...) :
Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
 - ✓ **Minéraux à 10 Å** (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...) :
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
 - ✓ **Minéraux à 14 Å** (Chlorites) :
Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires.
 - ✓ **Minéraux interstratifiés** :
L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes cités ci-dessus.

C.4.1.5 Propriétés des minéraux argileux

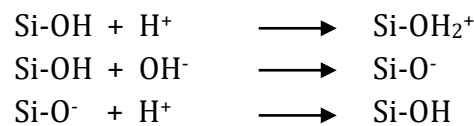
Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont : la surface spécifique, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la capacité d'échange cationique...

a) Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent par 100 grammes d'une argile.

Les minéraux argileux se caractérisent par deux types de charge :

- Une charge structurale ou permanente de signe négatif délocalisée sur les surfaces basales due aux déficits de charges positives créés par les substitutions isomorphiques au sein de la maille cristalline. La substitution isomorphique est le remplacement d'un cation dans la cavité tétraédrique ou octaédrique de la structure argileuse par un autre cation de valence inférieure. Ce remplacement crée un déficit de charge qui sera compensé par les cations logés dans l'espace interfoliaire.
- Une charge de surface liée aux sites réactionnels aux bordures du feuillet. Il s'agit des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH qui peuvent être ionisés selon le pH du milieu, comme le montre les équations ci-dessous :



La présence de charges électriques sur la surface des particules d'argiles attire les ions de charges opposées, présents dans le milieu, de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble (Bentahar, 2017).

b) Surface spécifique

Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions et exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion (Harrat, 2007). Le tableau I.C.6 indique quelques valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses.

Tableau I.C.6 Surface spécifiques de quelques particules argileuses (Fagel, 2005)

Argile		Smectite	Vermiculite	Illite	Kaolinite	Chlorite
Surface spécifiques (m ² /g)	Interne	750	750	5	0	0
	Externe	50	< 1	25	15	15
	Totale	800	750	30	15	15

c) Réactivité de la surface des argiles

La « réactivité » des argiles correspond à des réactions de protonation-déprotonation, précipitation-dissolution, fixation ou libération de cations organiques et inorganiques. Ces réactions peuvent être couplées ou non à des réactions d'oxydation. La réactivité des argiles

dépend donc du pH et de la composition chimique de la solution, ainsi que de la stabilité des espèces chimiques de surface qui se forment durant les réactions.

c1) Les sites à la surface des argiles

On appelle site une entité chimique de la surface susceptible de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, anions, molécules neutres...). On distingue, de manière classique, deux types de sites :

- Les oxygènes des cavités siloxanes constituent le premier type de site de surface. La charge structurale des feuillets est délocalisée sur ces oxygènes. Cette charge est dite permanente car elle est indépendante du pH, et de la concentration en électrolytes (ou force ionique) de la suspension. En revanche, elle peut varier avec le potentiel redox de la solution, suite à des réactions d'oxydoréduction impliquant des cations structuraux, notamment le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} . Du fait de cette charge, les sites interfoliaires sont susceptibles d'attirer et de retenir des cations de la solution
- Les oxygènes insaturés présents en bordure des feuillets constituent le deuxième type de sites de surface. L'insaturation des oxygènes est compensée par des interactions de différents types, soit avec les molécules du solvant soit avec les cations ou anions présents en solution. Avec l'eau ils forment des OH dont la dissociation varie avec les conditions de pH de la solution environnante. Les réactions ayant lieu sur les sites de bordure des feuillets dépendent fortement du pH et de la composition chimique de la solution.

Les sites des plans de base et les sites de bordure présentent donc des propriétés réactives contrastées. Cependant certaines réactions chimiques sont susceptibles de se produire sur chacun des deux types de site (Samaké, 2009).

d) Propriété de gonflement

La propriété de gonflement en présence d'eau, varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend les argiles T-O stables et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, indépendante de la présence d'eau. Elles n'ont

aucune capacité à se gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle on ne peut pas obtenir de nano-composites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets sont inséparables.

Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants :

- la nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$.
- la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, à cause de l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'introduire dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement (Khenifi, 2010).

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10 Å. Cette distance est variable selon l'état d'hydratation. Ainsi, elle est d'environ 12,5 Å pour l'incorporation d'une couche d'eau au tour du cation interfoliaire et de 15 Å pour deux couches. Cette hydratation conduit à une augmentation du volume pouvant atteindre les 95 %. Par ailleurs, il y a des minéraux argileux contenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement, il s'agit des argiles fibreuses (Bentahar, 2017).

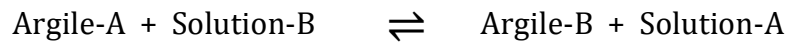
C.4.1.6 Modification des argiles

La permutation de cations échangeables, l'activation, l'insertion de molécules, organiques ou minérales, se pratiquent de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi.

a) Echange ionique

L'opération d'échange ionique sur le solide consiste à remplacer une partie de ses ions externes, fixés sur la surface accessible, et une partie de ses ions internes, se trouvant à l'intérieur du solide, par d'autres ions fournis par une source extérieure.

Le principe de cette opération repose sur le fait que les liaisons de type Van der Waals entre les feuillets et les cations échangeables sont faibles et, par conséquent, faciles à rompre lors du contact entre l'argile et la solution d'intercalation (Bekkouche, 2006).



A : Cation échangeable

B : Cation intercalaire

Le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est donc pas en contact direct avec la surface argileuse tant que les molécules H₂O et les groupes OH⁻ ne forment pas des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène des surfaces argileuses. A ce stade, le cation métallique se rapproche de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus varie d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et dépend essentiellement de la nature du minéral et des conditions environnementales, notamment le pH.

b) Activation des argiles

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (échange ionique).

b1) Activation thermique

Le traitement thermique provoque quelques modifications dans la structure de l'argile. Le départ de l'eau d'hydratation (eau interfoliaire) est presque total à 220°C environ tandis que le départ de l'eau de constitution a lieu à des températures plus élevées. Dans le domaine 220 - 350°C, la déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile, ce qui conduit à l'amélioration de la capacité d'adsorption des matériaux traités (Bekkouche, 2006).

b2) Activation chimique aux acides

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue (Seghairi et al. 2004 ; Djelloul et al. 2014). Toutefois l'activation à l'acide chlorhydrique est aussi pratiquée (temuujin et al. 2004). L'activation chimique aux acides augmente le nombre de sites acides dans l'argile qui, selon ces auteurs, sont responsables des propriétés d'adsorption. Cependant, le maintien du matériau sous activation au-delà de certaines limites fait régresser ce nombre de sites.

c) Pontage des argiles

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux (Bouras, 2003).

c1) Famille des complexes organo-argileux

Des études approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les cations intercalaires inorganiques par des cations organiques. Les ions utilisés à cet effet sont des ions alkyl ammonium ayant des chaînes carbonées de différentes longueurs aliphatiques ou aromatiques. De cette modification résulte les argiles organophiles qui adsorbent efficacement les composés organiques. Elles ont été proposées pour plusieurs applications, comme dans l'environnement pour le traitement des effluents de l'industrie textile.

c2) Famille des complexes inorgano-argileux

Un grand intérêt est accordé aux argiles à piliers d'oxydes métalliques à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. Depuis les années 1970, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites par des polycations hydroxy-métalliques, directement par échange cationique. Les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité.

c3) Famille des complexes organo-inorgano-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. À travers les différents résultats obtenus, il a été montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés, et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

C.4.2 Cannelle « Cinnamon » (القرفة)

C.4.2.1 Histoire de la cannelle

La cannelle est connue depuis l'Antiquité. Elle était surtout utilisée pour ses vertus médicinales et dans le cadre de rites religieux. Tout d'abord cultivée en Chine, elle emprunta la route de la soie pour parvenir jusqu'en Europe. Elle était alors très chère et réservée aux personnes les plus riches. La cannelle ne se démocratisa qu'à la Renaissance et figurait dans plus de la moitié des recettes de cuisine française au XVI^{ème} siècle.

C.4.2.2 Présentation de l'arbre

Le cannelier est un arbre de la famille des Lauracées (Figure I.C.8). Cette espèce tropicale, qui peut atteindre 10 à 15 mètres de hauteur, présente des feuilles persistantes oblongues, lisses et d'un beau vert brillant. Son feuillage est aromatique, mais cet arbre est cultivé pour son écorce parfumée qui donne la cannelle. Ses fleurs, de couleur verdâtre, ont une odeur plutôt désagréable. Ses fruits sont des baies de couleur pourpre en forme de massue. Après récolte, seule la partie interne de l'écorce appelée *liber* est conservée et découpée en tronçons. Ces segments d'écorce sont mis à sécher au soleil.



Figure I.C.8 Le Cannelier de Sri Lanka



Figure I.C.9 Cannelle bâtons et moulue

C'est au moment du séchage que l'écorce s'enroule sur elle-même pour former les bâtonnets friables de cannelle (Figure I.C.9). Ce mot vient d'ailleurs du latin *canna*, qui signifie "roseau" (Kuete, 2017).

Le cannelier, qui aime la chaleur et l'humidité, pousse exclusivement dans les zones tropicales. Les principaux pays producteurs de cannelle sont la Chine et l'Indonésie, suivis par le Sri Lanka, le Vietnam et le Madagascar.

C.4.2.3 Formes de consommation de la Cannelle

La cannelle est couramment présentée en poudre, mais on la retrouve aussi sous d'autres formes : Bâtons, Gélules, comprimés et Huile essentielle.

C.4.2.4 Les vertus médicinales de la cannelle

La cannelle est utilisée en médecine, depuis des milliers d'années, pour lutter contre les maux de dents, éliminer les infections des voies urinaires et apaiser les irritations de l'estomac. Elle a un large éventail d'utilisations historiques dans différentes cultures, y compris le traitement de la diarrhée et l'arthrite. Elle est également administrée en cas d'anorexie, d'inflammation, de vomissements et d'ulcères tuberculeux. Elle est très efficace pour le rhumatisme, l'inflammation, etc. (Thomas et Kuruvilla, 2012).

En outre, en raison des divers effets potentiels de la cannelle et de ses constituants y compris les propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes, antifongiques et anti-oxydantes, elle peut s'avérer efficace dans le traitement de certaines maladies telles que la rhinite allergique, le cancer, le diabète, le syndrome métabolique, etc. (Ulbricht et al. 2011).

C.4.2.5 Composition et utilisation de la cannelle

Les principaux constituants chimiques de la cannelle sont : cinnamaldéhyde, mucilage, gomme, tanin, mannitol, coumarines et les huiles essentielles. Elle contient aussi : 9,9 % d'humidité, 22,6 % carbohydrates, 4,65 % de protéines, fibre 20,3 %, cendres totales 3,55%, calcium 1,6%, phosphore 0,05%, fer 0,04%, sodium 0,01 %, potassium 0,4 %, vitamine B1 (0,14 mg/100 g), vitamine B2 (0,21 mg/100 g), vitamine C (39,8 mg /100 g), niacine (1,9 mg/100 g). L'arôme et la saveur de la cannelle proviennent de sa huile essentielle et composante principale, cinnamaldehyde, ainsi que de nombreux autres constituants, y compris l'eugénol. Il est à noter enfin que, l'origine géographique de l'épice et les conditions dans lesquelles elle est traitée influent significativement sur sa composition chimique (Thomas et Kuruvilla, 2012).

Du point de vue pratique et utilisation, la cannelle a attiré l'attention dans différents domaines, notamment la nutrition, le cosmétique ainsi que les secteurs médical et industriel. Cependant, l'application de cette plante pour le traitement de l'eau est tout à fait nouvelle en comparaison avec d'autres coagulants naturels comme *Moringa oleifera* et *Nirmali*.

C.4.2.6 Le Mucilage

Le mucilage est un polymère hydrocolloïde de haut poids moléculaire de glucides et d'acides uroniques. Le mucilage est considéré comme l'un des métabolites secondaires des

cellules végétales, et se trouve dans la fleur et la racine des espèces végétales mucilagineuses, mais la principale source de l'extraction du mucilage est les graines de la plante. Le mucilage et ses dérivés sont couramment utilisés dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique. En raison de la compatibilité élevée du mucilage avec d'autres hydrocolloïdes, glucides et protéines végétaux et de sa faible résistance à l'acidité, le mucilage est considéré comme l'un des hydrocolloïdes médicaux et pharmaceutiques conventionnels (Yonesi et Kamrani, 2019).

Dans le cas de la cannelle, la seule donnée bibliographique disponible concerne l'extraction et la caractérisation du mucilage (Vadivel et Dabholkar, 2018). La caractérisation a été réalisée par la détermination de diverses propriétés physicochimiques telles que la solubilité, pH, indice de gonflement, perte au feu et par des études phytochimiques préliminaires. Les résultats ont montré que le mucilage extrait se gonfle dans l'eau et qu'il est légèrement soluble dans les solvants organiques. En outre, les études préliminaires sur les phytoconstituants ont montré la présence de glucides et de composés phénoliques, ce qui a permis aux auteurs de conclure que le mucilage extrait de la cannelle peut être facilement utilisé comme excipient pharmaceutique sous diverses formes posologiques.

Enfin, à notre connaissance, aucune donnée bibliographique n'est disponible sur l'utilisation du mucilage de cannelle comme floculant naturel biodégradable dans le domaine de traitement des eaux.

C.5 Conclusion

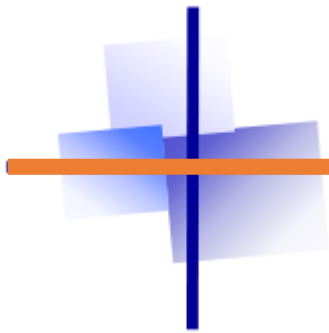
Le procédé de coagulation-floculation offre plusieurs avantages lors du traitement de différents types d'eaux usées (industrielles, urbaines, etc.). Cependant, plusieurs études démontrent que des produits chimiques utilisés en coagulation-floculation, le fait de rester dans l'eau après le traitement, peuvent avoir de nombreux effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement.

En raison de ces inconvénients, il est devenu donc impératif de remplacer ces produits chimiques par des composés naturels dérivés de la matière végétale.

En effet, les nombreux travaux de recherche consacrés durant ces dernières années à l'étude de l'élimination de composés organiques par le procédé de coagulation-floculation utilisant de nouveaux matériaux, non toxiques, ou substances naturelles extraites de plantes végétales ont permis d'obtenir des progrès significatifs dans le domaine de traitement des eaux naturelles ou usées mais aussi le domaine de la modélisation de ce processus.

Si l'utilisation des modèles mathématiques facilite l'étude d'optimisation de ce processus de traitement ainsi que les performances des coagulants et floculants adoptés, leur application nécessite encore des expérimentations préalables en laboratoire ou à l'échelle pilote pour la détermination ou l'estimation des différents paramètres opératoires.

Notre étude aura donc pour but de démontrer l'efficacité du mucilage de cinnamon et de quelques nouveaux matériaux inorganiques à réduire la matière organique des eaux usées par coagulation-floculation, mais aussi de mettre en évidence les performances de la méthode ANOVA pour planifier ou sélectionner les expériences et les procédures expérimentaux optimales.



CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, l'ensemble de matériel et méthodes employées dans la présente étude seront présentés. Le matériel comprendra principalement les réactifs chimiques, les différents matériaux naturels/synthétiques utilisés ainsi que les dispositifs et appareils mis en œuvre lors de la réalisation des diverses expérimentations, analyse et caractérisation. Les protocoles expérimentaux seront ensuite détaillés dans la section « méthodes ».

II.1 Matériels (Produits et appareillage)

II.1.1 Produits utilisés

II.1.1.1 Produits chimiques

La liste ci-dessous représente les produits chimiques dont nous avons besoin pour réaliser ce travail. Il s'agit essentiellement de composés modèles de colorants, d'un colorant de textile et des réactifs pour diverses applications.

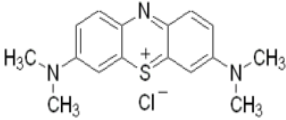
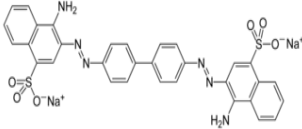
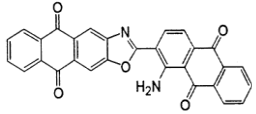
Tableau II.1 Pureté et marque des produits chimiques utilisés

Composés	Pureté %	Provenance
Réactifs chimiques		
Sulfate d'aluminium	≥ 98	Merck
Chlorure d'aluminium	≥ 98	Sigma-Aldrich
Alun de potassium (disulfate d'aluminium et de potassium)	≥ 98	Sigma-Aldrich
Sulfate ferreux	99	Sigma-Aldrich
Sulfate ferrique	97	Sigma-Aldrich
Chlorure ferrique	97	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium	≥ 98.0 %	Merck
Hydrogénocarbonate de sodium	99	Merck
Carbonate de sodium	≥ 99,9	Merck
Hydrogénophosphate de sodium		Biochem
Peroxyde d'hydrogène	30%	Merck
Acides/base		
Acide nitrique	70%	Biochem
Acide chlorhydrique	37%	Merck
Acide sulfurique	98%	Biochem
Hydroxyde de sodium	99 %	Riedel-de Haën
Colorants modèles		
Bleu de Méthylène (BM)	Reag. Ph Eur	Merck
Rouge Congo	99,7	Merck
Colorant de textile		
Rouge FBB	Commercial	Cotitex de Batna

○ *Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés*

Les molécules de colorants étudiées appartiennent à des familles des colorants acides, basiques et colorants de cuve. Il s’agit respectivement du rouge Congo, bleu de méthylène et du rouge FBB dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.2

Tableau II.2 Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés

Nom du colorant	Bleu de méthylène	Rouge Congo	Rouge FBB
Color Index (CI)	Basic Blue 9 52015	Direct Red 28 22120	Vat Red 10 67000
Famille de colorant	Colorant basique	Colorant acide	Colorant de cuve
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₉ H ₁₄ N ₂ O ₅
Masse molaire (g/mol)	319,86	696,67	470,43
Structure moléculaire			
λ _{max} (nm)	665	499	510
Solubilité dans l’eau (g/L)	40 g/L	25 g/L	Soluble

II.1.1.2 Produits naturels

En plus des produits chimiques, on a utilisé certains matériaux naturels : l’argile, la cannelle, les graines de lin et les gaines de psyllium.

II.1.2 Appareillage

II.1.2.1 pH-mètre

La mesure du pH des solutions a été réalisée à l’aide d’un pH-mètre Hanna HI 3220. L’étalonnage de l’appareil se fait périodiquement avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 10.

II.1.2.2 Jar-test

Les essais ont été réalisés avec un flocculateur (Lovibond jar-test ET 750), sa vitesse de rotation variant de 10 à 300 tr/min. L’appareil permet d’agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béciers de 500 ml (Fig. II.1).



Figure II.1 Jar-test

II.1.2.3 Spectrophotomètre UV-Visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est utilisée depuis des années pour diverses applications analytiques. Elle possède des avantages très intéressants comme : le temps d'analyse réduit, le faible coût et surtout d'être non destructrice. Cette technique est basée sur la propriété de certaines molécules d'absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Abs} : \text{Absorbance} \\ \epsilon : \text{Coefficient d'extinction molaire du soluté (mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}) \\ l : \text{Épaisseur de la cellule optique (cm)} \\ c : \text{Concentration du soluté (mol}\cdot\text{L}^{-1}) \end{array} \right.$$

Des courbes d'étalonnage ont été établies (Fig.II.2), après avoir déterminé les longueurs d'onde du maximum d'absorption pour chaque colorant, en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible modèle Shimadzu UV-1800.

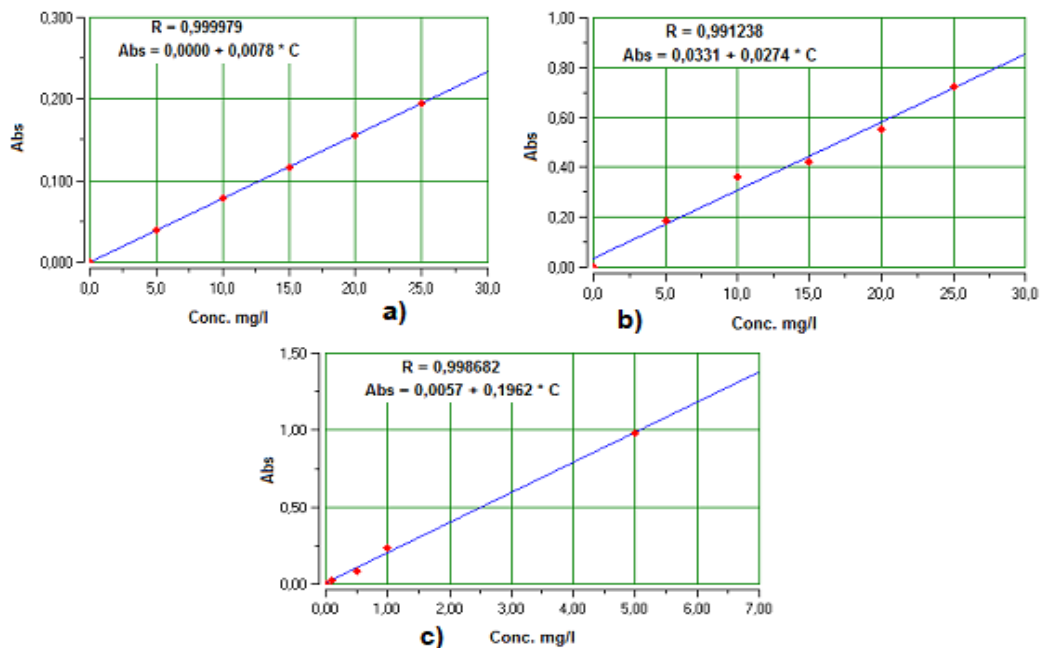


Figure II.2 Courbes d'étalonnage des colorants : a) rouge FBB ; b) rouge Congo et c) bleu de Méthylène

Le taux d'élimination du colorant est déterminé par la relation suivante :

$$R\% = (C_0 - C_f) \times 100 / C_0 \quad \text{où } C_0 \text{ et } C_f \text{ sont les concentrations respectives des solutions initiale et finale (après traitement) du colorant.}$$

II.1.2.4 Diffractomètre de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une des principales techniques d'étude non destructives des matériaux cristallins. L'interaction du rayonnement monochromatique (rayonnement X) avec la matière ordonnée produit une figure de diffraction qui est caractéristique du matériau étudié et peut être considérée comme une « empreinte digitale ».

Principe

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur les corps cristallins. Ces derniers sont considérés comme des assemblages de plans réticulaires, plus ou moins denses, séparés par des distances caractéristiques (distance réticulaire). La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Un faisceau de rayons X incident ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) (Fig.II.3) que dans la mesure où il rencontre ces plans selon un certain angle dit angle de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin \theta$

Où n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm),

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée par les indices de Miller h, k, l (Å). Sa valeur dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau,

θ : Angle de diffraction (°).

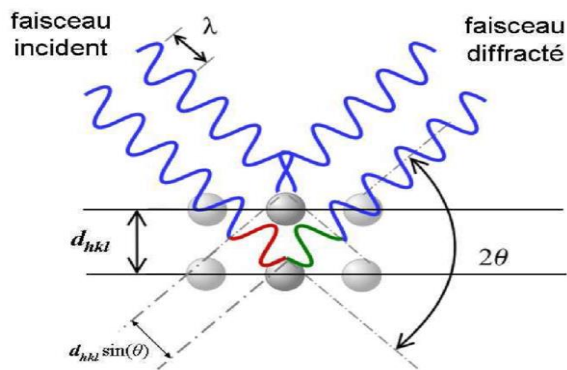


Figure II.3 Principe de la diffraction des rayons X (DRX) par un réseau cristallin



Figure II.4 Spectromètre de diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance, couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données (Fig.II.4).

Les paramètres d'analyse choisis sont les suivants :

• **Conditions de mesure :**

- Rayon du goniomètre : 280 mm
- Géométrie du goniomètre : focalisation de Bragg-Brentano θ/θ
- Domaine de 2θ : de 5 à 100°
- Taille du pas : 0.020°

• **Longueur d'onde**

- Anode : Cu
- $K\alpha_1$: 1.54060 Å
- $K\alpha_2$: 1.54439 Å
- Longueur d'onde pour l'affichage du scan : 1.5406 Å

• **Générateur de rayon X :**

- Tension du générateur : 40 KV
- Courant : 25 mA

• **Détecteur :**

- Nom de du détecteur : SSD160 mode (1D)
- Ouverture PSD : 2.42°

II.1.2.5 Spectromètre de Fluorescence X (FRX)

La FRX est une méthode d'analyse spectroscopique de la matière, se basant sur le principe de la fluorescence des rayons X. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon sous forme liquide, massif ou poudre. La FRX combine, d'une part, une grande précision et, d'autre part, une préparation simple et rapide des échantillons pour en analyser les éléments.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. Cet état est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X. Notamment chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde spécifique. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

L'analyse chimique de l'argile a été effectuée par la fluorescence X Rigaku modèle ZSX Primus IV (Fig.II.5).



Figure II.5 Spectromètre de Fluorescence X

II.1.2.6 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 μm (micromètre).

Lorsque le rayonnement infrarouge passe à travers la substance, les énergies des photons infrarouges sont suffisantes pour provoquer des rotations et des vibrations (élongation ou déformation) de la molécule et des groupes chimiques mis en jeu autour de leur position d'équilibre. Selon la longueur d'onde de la radiation incidente, certains photons infrarouges

seront effectivement absorbés par la molécule provoquant la vibration de certains groupes caractéristiques et d'autres seront simplement transmis.

En comparant l'intensité du rayonnement transmis (I_T) par l'échantillon étudié à l'intensité du rayonnement incident (I_0) à différentes longueurs d'onde dans le domaine infrarouge, on obtient ainsi un spectre d'absorption qui donne la transmittance ($T = I_T/I_0$) ou l'absorbance ($A = -\text{Log}(I_T/I_0)$) de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente ou du nombre d'onde.

- ATR-FTIR est une technique basée sur le principe optique de la réflectance, permettant la détermination des liaisons chimiques d'un échantillon. Le principal avantage de la spectroscopie ATR-FTIR est qu'elle permet d'analyser aussi bien des films minces que des poudres, des polymères ou des liquides avec une préparation minimale d'échantillon.
- Lors d'une analyse par cette technique, l'échantillon est directement mis en contact avec un élément de détection (cristal). Le faisceau infrarouge se réfléchit sur la surface interne du cristal et crée une onde évanescente. Une partie de l'énergie de cette onde est alors absorbée, le rayonnement réfléchi étant renvoyé vers le détecteur.

Dans ce travail, les analyses ont été menées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Alpha Bruker équipé d'une platine ATR avec un cristal de diamant, d'un détecteur DTGS. L'ensemble est piloté par le logiciel Opus 6.5 (Fig.II.6). Les acquisitions ont été réalisées en effectuant 32 Scans entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

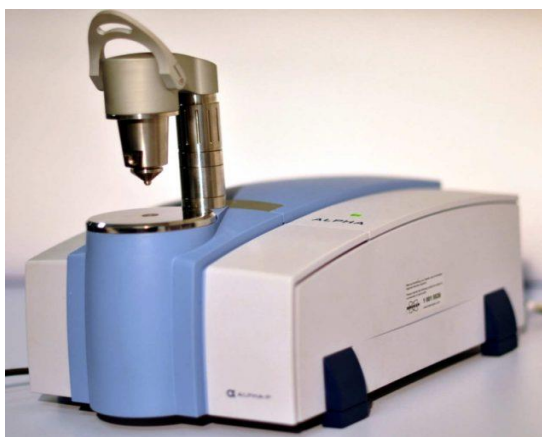


Figure II.6 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (ATR-FTIR)

II.1.2.7 Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA)

L'absorption atomique connaît une utilisation de plus en plus performante dans le dosage des ions métalliques ; elle est basée sur le fait que les atomes de chaque élément chimique, à l'état fondamental, absorbent des radiations spécifiques et les émettent par la suite. La concentration des atomes est proportionnelle à la quantité de la lumière absorbée.

Instrumentation de base :

- ✓ Une source lumineuse,
- ✓ Un monochromateur,
- ✓ Un atomiseur : Une flamme ou un petit four en graphite ; l'usage de la méthode dépend de la limite de détection voulue,
- ✓ Une unité informatique qui traite et enregistre les données.

Dans notre cas, la concentration du fer résiduel a été déterminée par un spectromètre Shimadzu modèle AA-6800.

II.1.2.8 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

✚ Principe

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Fig.II.7) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

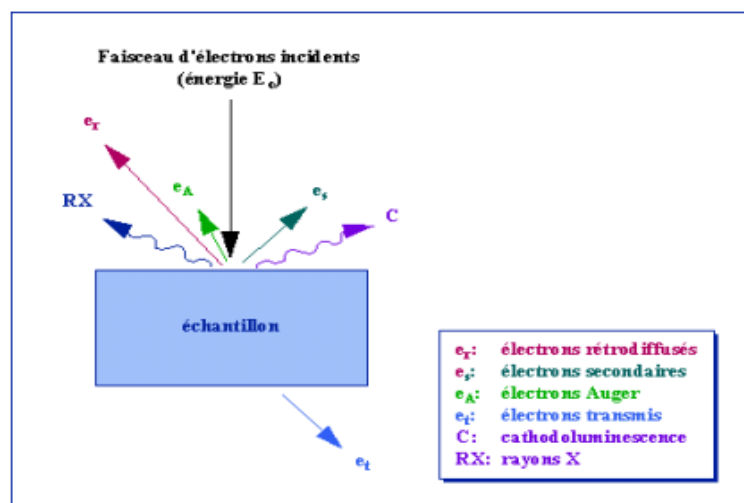


Figure II.7 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction « poire de diffusion » dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

L'appareil utilisé est le MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène (Fig.II.8). Plusieurs acquisitions d'images à haute résolution ont été réalisées pour chaque échantillon dans plusieurs zones et avec différents grossissements.

Les paramètres d'analyse choisis sont les suivants :

Mode de pression : faible vide (50 pascal)

- Faisceau des électrons primaire : 12.5 jusqu'à 20 KV
- Taille du faisceau électronique (spot) : de 3 à 4
- Détecteur d'électrons secondaires : LFD
- Distance de travail (WD) : de 9.3 à 10.4 mm
- Grossissement : de 300 X jusqu'à 10 000 X



Figure II.8 Microscope électronique à balayage (MEB)

II.1.2.9 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K

La caractérisation de la texture des matériaux (détermination de la surface spécifique, du volume poreux, de la taille des pores...) repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée. Elle est basée sur la détermination des quantités du gaz adsorbée sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre.

La méthode consiste à mesurer la pression du gaz, dans un volume constant et calibré sous une température fixe. L'instrument est équipé de capteurs de pression très sensibles du côté de l'échantillon (P) et de la référence (P_0). La pression de vapeur saturante, P_0 , est mesurée en continue, ce qui permet d'obtenir des valeurs très précises de la pression relative (P/P_0).

Lors d'une mesure, l'instrument effectue l'ajout à température constante de quantités dosées de gaz dans la cellule à échantillon et mesure l'augmentation de pression relative à l'ajout de chacune des doses, ce qui permet de construire une isotherme. Il est à noter que l'isotherme est mesurée dans les 2 sens, en adsorption ainsi qu'en désorption de gaz, ce qui donne naissance aux branches d'adsorption et de désorption de l'isotherme. Chacune des sections de l'isotherme permet d'obtenir de l'information sur la porosité du matériau. Au départ de la mesure de physisorption, l'adsorbant doit d'abord être sous un vide (de l'ordre de 10^{-5} torr).

En 1985, l'IUPAC a formulé des recommandations quant aux méthodes et à l'évaluation des données d'adsorption de gaz.

Par ailleurs, De Boer a classé les différentes morphologies de pores en fonction de 5 types d'hystérésis. Cette classification a été remodelée par l'IUPAC en 1985 en 4 types seulement (Fig. II.9) (Sing et al, 1985) :

- ❖ La boucle d'hystérésis **H₁** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- ❖ La boucle d'hystérésis **H₂** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.
- ❖ La boucle d'hystérésis **H₃** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- ❖ La boucle d'hystérésis **H₄** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente.

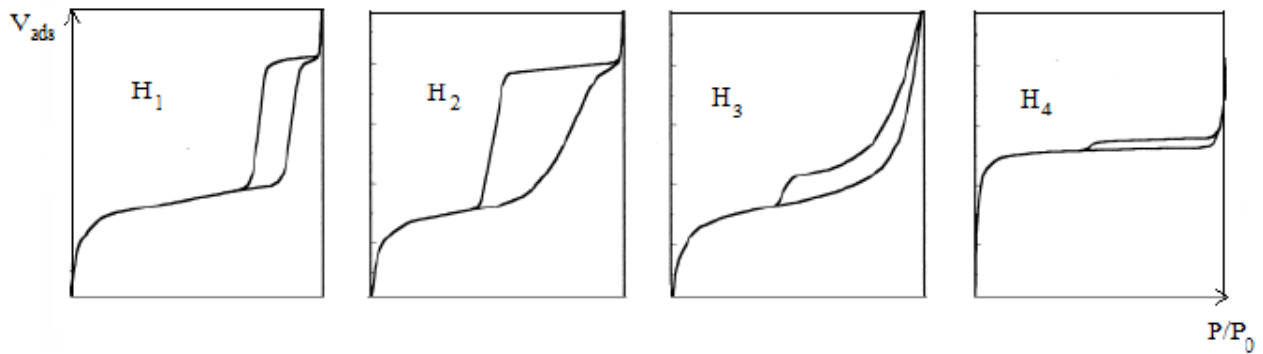


Figure II.9 Isothermes d'adsorption/désorption avec N₂ à 77 K
Boucles d'hystérèse (H1 à H4)

L'analyse texturale des échantillons d'argile utilisée (brute et sodique) est effectuée avec un analyseur de surface et de porosité Micromeritics, modèle ASAP 2020 (Fig.II.10).



Figure II.10 Appareil de volumétrie d'adsorption d'azote

L'ASAP 2020 est un appareil volumétrique équipé de 03 postes, dont deux pour le dégazage, et de deux capteurs de pression (1000, 10 mm Hg) :

- Gaz utilisable pour la physisorption : azote
- Surface totale de l'échantillon placée dans la cellule : 1 m²
- Détermination de la surface BET, de la répartition des surfaces et volumes mésoporeux,
- Logiciel d'exploitation offrant la possibilité de tracé l'isotherme à partir de 10⁻² (P/P₀),
- Méthode BJH en adsorption/désorption.

La poudre de l'argile étudiée a subit un dégazage à 200°C pendant une durée de 600 min ; la mesure a ensuite été déterminée à la température de l'azote liquide de -196 ° C.

II.2. Méthodes

II.2.1 Méthode de préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

II.2.1.1 Solutions de coagulants

Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement pour chaque coagulant minéral : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

II.2.1.2 Solution de poly-électrolyte artificiel (Polyacrylamide)

La solution est préparée à une concentration de 1g/l.

II.2.1.3 Solutions de colorants

Les solutions mères de colorants (bleu de Méthylène, rouge Congo et rouge FBB) ont été préparées à une concentration de 100 mg/l. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les droites d'étalonnage, représentant la densité optique en fonction de la concentration, ont été préalablement établies pour déterminer les concentrations résiduelles des différents colorants.

II.2.2 Méthode de préparation/synthèse de coagulants et flocculants

II.2.2.1 Matériaux naturels

A) Préparation de la suspension d'argile

L'argile brute a été prélevée d'une région près de Biskra. Elle a été broyée et tamisée pour obtenir des fractions < 50 μm , puis séchée à 105 °C pendant 24 h.

Pour obtenir l'argile Sodique, l'argile brute préalablement broyée et tamisée est mise, dans des flacons en polyéthylène, en suspension dans une solution de NaCl à 0,1 M avec un rapport de 10 g/100 ml. Après 4 heures d'agitation, les particules argileuses sont séparées de la phase aqueuse par centrifugation à une vitesse de 2600 tr/min pendant 15 min. Ce traitement de saturation-centrifugation est refait successivement à quatre reprises pour rendre l'argile homo-ionique sodique. Cette opération d'homogénéisation est suivie par plusieurs cycles de lavages avec l'eau distillée jusqu'à ce que le test de nitrate d'argent soit négatif. L'argile sodique obtenue est maintenue en suspension dans un volume de 100 ml d'eau distillée.

B) Préparation des flocculants naturels

B1) Mucilage de la cannelle

La poudre de la Cannelle, procurée d'une supérette de la ville de Batna, est tamisée pour avoir une masse fine. Une quantité de 1g de la poudre est mélangée avec 100 ml d'eau distillée. La suspension est chauffée à 80 °C sous agitation continue pendant 45 min pour extraire le maximum de mucilage. Ensuite, elle est filtrée à travers un morceau de tissu mousseline propre pour éliminer les matières solides. Le filtrat obtenu est conservé à 4 °C.

B2) Mucilages des graines de Lin et des graines de psyllium

Les graines de lin et les graines de psyllium possèdent de nombreuses vertus en matière de santé. Dans cette étude, leurs mucilages sont utilisés pour l'élimination des colorants (bleu de Méthylène et le rouge FBB). Leurs méthodes d'extraction, sont les mêmes que celle utilisée pour l'extraction du mucilage de la cannelle.

II.2.2.2 Matériaux synthétiques

A) Chlorure poly-ferrique (PFC)

Le PFC est synthétisé à partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et Na_2CO_3 . A la solution de FeCl_3 à 7% (m/m), préalablement préparée, est progressivement ajouté du Na_2CO_3 (poudre), sous agitation à température ambiante ($20 \pm 0.1^\circ \text{C}$), jusqu'à avoir un rapport B ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}]$) de 0,5. Puis, le $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est introduit dans le mélange, en tant que stabilisant, jusqu'à ce que le rapport $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]/[\text{Fe}]$ soit égale à 0,08 (Wei, 2009).

B) Sulfate Poly-ferrique type A (PFS(A))

La synthèse de PFS(A) est réalisée selon la méthode proposée par Graham (1998) et qui passe par trois étapes successives : l'oxydation du sulfate ferreux, l'hydrolyse du sulfate ferrique et la polymérisation du produit hydrolysé.

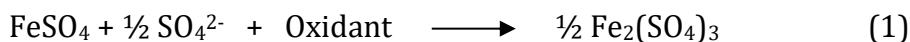
Tableau II.3 Doses des réactifs utilisés pour la synthèse de PFS(A) (Graham, 1998)

Prescription	1. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2. H_2SO_4 (98%)	3. H_2O_2 (30%)	4. eau	5. NaHCO_3 (0,5N)
Quantité	100 g	8,2 ml	20,0 ml	212,5 ml	214,0 ml

1^{ère} étape (Oxydation):

Le sulfate ferreux, l'acide sulfurique et l'eau distillée sont mélangés dans un réacteur de 1 L, avec des doses prescrites dans le tableau II.3, et portés à une température de $40 \pm 0,2^\circ \text{C}$ sous une agitation vigoureuse. Après, la quantité de H_2O_2 (30%) est doucement ajouté au mélange réactionnel. La température de réaction est ainsi élevée à $50 \pm 0,2^\circ \text{C}$ et maintenue presque fixe

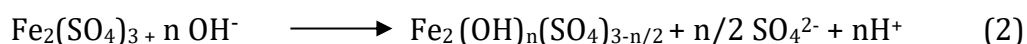
à cette valeur jusqu'à ce que plus de 99% du fer ferreux soit oxydée en fer ferrique (équation 1). Il est à noter que le temps consacré à cette opération est de 90 à 120 minutes.



2^{ème} étape (Hydrolyse):

Par la suite, la solution de bicarbonate de sodium est introduite dans le mélange, à un débit réglé et contrôlé, de façon à ce que toute la solution de NaHCO_3 utilisée soit additionnée en 30 minutes environ.

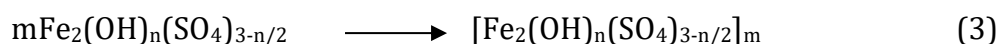
Lorsque la quantité d'acide sulfurique est limitée, l'ion hydroxyde remplacera l'ion sulfate dans l'hydrolyse (équation 2), et la polymérisation se produira.



3^{ème} étape : Polymérisation

Le nouveau mélange réactionnel est maintenu encore une fois à la même température ($50 \pm 0,2$ °C) pendant 90 minutes, durée nécessaire à la polymérisation du produit d'hydrolysé (équation 3).

Enfin, après refroidissement à température ambiante, la solution de PFS(A) ainsi préparée devient prête à l'emploi.



C) Sulfate poly-ferrique type B (**PFS(B)**)

La méthode de synthèse de PFS(B) est très différente de celle de PFS(A). En effet, dans ce cas, le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), préparé à une concentration de 7% (m/m), est directement utilisé dans la préparation du polymère voulu. A cette solution, on rajoute 2 à 3 gouttes d'acide nitrique concentré et on agite vigoureusement jusqu'à avoir un mélange limpide. Par la suite, Na_2CO_3 (en poudre) est progressivement ajouté, à température ambiante et sous agitation continue, à ce mélange jusqu'à ce que la valeur de B ($[\text{OH}^-]/[\text{Fe}]$) atteigne 0,5. Enfin, on introduit le $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ au nouveau mélange jusqu'à ce que le rapport $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]/[\text{Fe}]$ devienne 0,08.

D) Sulfate de Magnésium poly-ferrique (**PFMS(B)**)

Les différentes étapes de préparation de la solution de PFMS(B) peuvent être résumées comme suit :

- Préparation de la solution de sulfate ferrique avec une concentration de 7% (m/m),

- Ajout de trois gouttes d'acide nitrique concentré, sous agitation, jusqu'à ce que la solution devienne claire,
- Addition de $MgSO_4$ à la solution de sorte à avoir un rapport molaire $[Mg]/[Fe] = 0,3$,
- Introduction de Na_2CO_3 (poudre) jusqu'à atteindre un rapport de B ($[OH^-]/[Fe] = 0,5$, puis le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'une solution limpide,
- Enfin, l'ajout de Na_2HPO_4 , qui se poursuit jusqu'à avoir un rapport ($[Na_2HPO_4]/[Fe] = 0,08$).

II.2.3 Description des essais de coagulation-floculation

Toutes les expériences de **coagulation**-floculation ont été réalisées à l'aide du jar-test, à 6 agitateurs, en respectant les différentes étapes successives suivantes :

- Mise de la solution du colorant, de concentration connue et contenant une quantité bien déterminée de coagulant, dans les béchers du jar-test,
- Agitation rapide à 200 tr/min pendant 2 min (étape de coagulation),
- Ajustement du pH avec NaOH ou d'HCl 0,1M,
- Ajout du flocculant sous une agitation de 45 tr/min pendant 15 min (étape de floculation),
- Décantation de la solution durant 20 min,
- Récupération et filtration du surnageant,
- Dosage du filtrat, concentration résiduelle du colorant, par analyse au spectrophotomètre.

Il est bien évident que ces conditions expérimentales ont été adoptées après des études et des tests antérieurs préliminaires.

II.2.4 Mesure de l'indice de volume des boues (IVB)

L'indice de volume des boues (IVB) est une mesure courante utilisée pour déterminer la qualité des boues. Cet indice définit le volume de boue décanté en une demi-heure par rapport à la masse du résidu sec de cette boue. Il est déterminé en plaçant les échantillons dans une éprouvette de 1 L et en mesurant le volume occupé par les boues décantées après 30 min. La boue décantée est séchée à $(103-105) \pm 2$ °C pendant 1 h, puis placée dans un dessiccateur avant la pesée pour la détermination de la masse des solides en suspension (SS). Les valeurs IVB sont calculées à partir de la formule simple suivante (Clesceri et al. 1999) :

$$IVB \text{ (ml/g)} = \text{Volume des boues décantés (ml/L)} \times 100/SS \text{ (mg)}$$

II.2.5 Perte au feu (PAF)

Ce paramètre, exprimé en %, correspond à la perte de masse d'un échantillon argileux, après calcination à 1000° C, rapportée à sa masse initiale. Dans cette étude, la perte au feu a été mesurée par la mise d'une quantité (m_1) d'argile dans un creuset préalablement taré. Le creuset est mis dans un four à moufle, avec augmentation progressive de la température jusqu'à 1000° C pendant 1 h. Après, le creuset est retiré et mis dans un dessiccateur jusqu'à atteindre le refroidissement total du matériau avant de procéder à sa pesée; sa nouvelle masse est notée m_2 .

La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante :

$$\text{PAF} = (m_1 - m_2) \times 100 / m_1 (\%)$$

II.2.6 Analyse statistique (Analyse de variance "ANOVA" à un facteur)

L'analyse de la variance est une technique statistique fondamentale. Elle vise à comparer des moyennes sur plusieurs échantillons.

Il existe des hypothèses relatives à l'analyse de variance

- Modèle sous H_0 : homogénéité des données

L'hypothèse nulle testée est la suivante :

"Il n'y a pas d'effet du facteur A sur les différentes modalités, et les moyennes sont égales à une même moyenne".

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k = \mu$$

où μ est la moyenne du groupe et k le nombre de groupes

- Modèle sous H_1 : hétérogénéité des données

L'hypothèse alternative est la suivante :

"Il y a un effet du facteur A et il existe au moins deux moyennes significativement différentes."

$$H_1 : \exists i \neq j \text{ tel que } \mu_i \neq \mu_j$$

Ainsi il existe une différence entre les moyennes de la variable selon les modalités du facteur contrôlé.

Lorsqu'on réalise un test, on fixe un seuil au-delà duquel on accepte le risque d'erreur. Ce seuil est fixé a priori, habituellement choisi à 5 %.

Si la probabilité de la statistique calculée $p \geq 0,05 \rightarrow$ la différence entre les paramètres est non significative (DNS) et si $p < 0,05 \rightarrow$ la différence entre les paramètres est significative (DS).

II.2.7 Optimisation des paramètres d'élimination du rouge FBB, par le système FeCl₃-mucilage de la Cannelle, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

II.2.7.1 Plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences a été mise au point au début du XX^{ème} siècle, dans les années 1920, par Ronald A. Fisher. Avec les plans d'expériences, le but est d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences (et donc le minimum de coût) dans le but de modéliser et d'optimiser les phénomènes étudiés.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt (y) et des variables (x_i). Ces plans ont donc pour but de déterminer des modèles mathématiques reliant les grandeurs d'intérêt aux variables contrôlables.

II.2.7.2 Terminologie

- **Réponse** : une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsqu'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales,
- **Facteur** : grandeur physique modifiable par l'expérimentateur, censée influencer sur la variation de la réponse,
- **Domaine d'un facteur**: dans les plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée -1) et le niveau haut (borne supérieure notée +1). L'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux est appelé domaine d'un facteur ou bien domaine de variation.
- **Domaine d'étude** : pour deux facteurs x et y à deux niveaux (+1) et (-1), le domaine d'étude est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles (Fig.II.11).

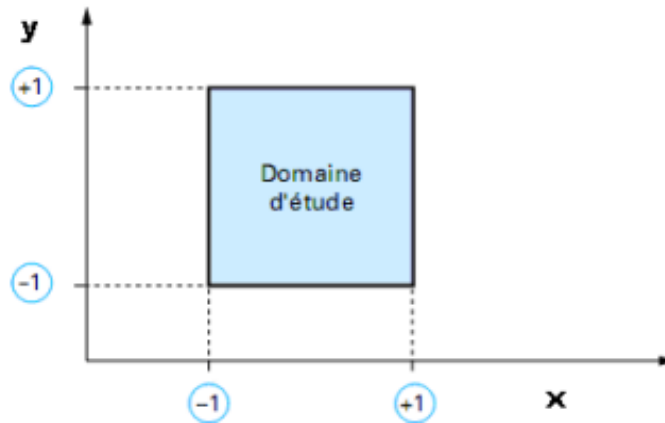


Figure II.11 Représentation de plans d'expérience à deux facteurs.

- **Effet d'un facteur** : L'effet d'un facteur « A » sur la réponse « y » s'obtient en comparant les valeurs prises par « y » quand A passe du niveau (-1) au niveau (+1). Soient y_1 et y_2 ces valeurs (Fig. II.12). Deux effets sont à distinguer. L'un global, par $(y_2 - y_1)$ et l'autre moyen, par $\frac{1}{2}(y_2 - y_1)$.

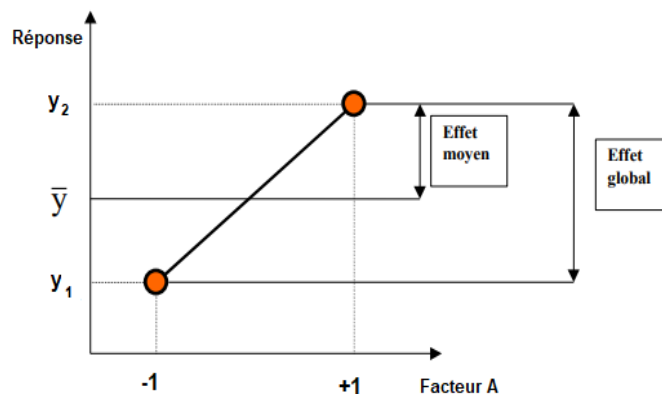


Figure II.12 Effets d'un facteur

- **Interaction** : Il y a interaction entre deux facteurs A et B si l'effet de A sur la réponse dépend du niveau de B ou inversement (Fig.II.13).

- **Matrice d'expérience** : elle représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées.

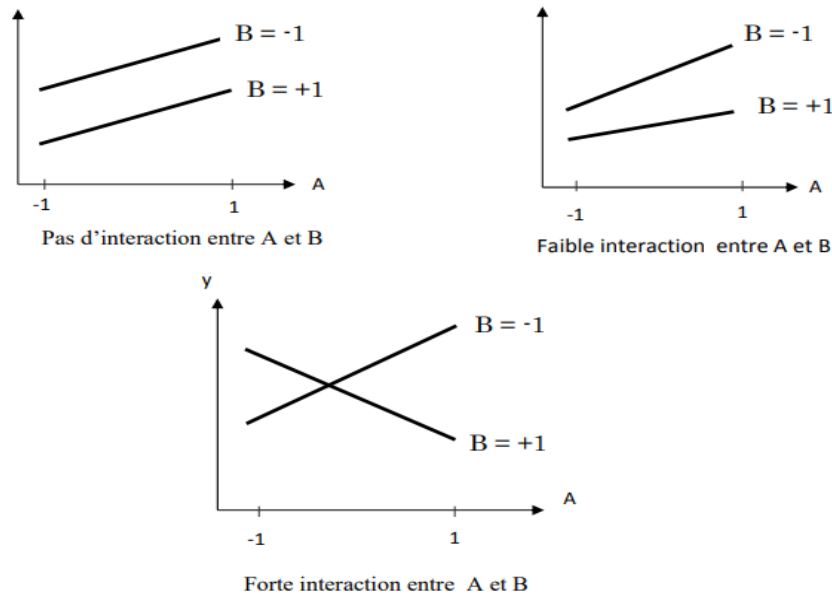


Figure II.13 Illustration des interactions

II.2.7.3 Méthodologie des plans d'expériences

Lors d'une étude par les plans d'expériences, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définir l'objectif de l'étude,
- Choisir une stratégie expérimentale,
- Définir les facteurs,
- Définir le domaine expérimental,
- Définir du modèle empirique,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse globale des résultats d'essais,
- Analyse mathématique des résultats d'essais,
- Analyse statistique du modèle,
- Analyse graphique du modèle,
- Validation du modèle et des informations obtenues.

II.2.7.4 Choix du plan d'expérience

Le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très utilisés: les plans de criblage et les plans de modélisation.

- **plan de criblage** : l'objectif de ces plans est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée ;
- **plans de modélisation ou plans des surfaces de réponses** : ces plans permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

a) Notion de surface de réponse

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM en anglais) est une technique statistique empirique utilisée pour l'analyse de régression multiple des données quantitatives obtenues à partir des expériences statistiquement conçues en résolvant les équations multi-variables simultanément. La représentation graphique de ces équations s'appelle surfaces de réponse, elle permet de décrire l'effet individuel et cumulatif des variables d'essai sur la réponse et de déterminer l'interaction mutuelle entre les variables d'essai et leur effet sur la réponse. L'objectif principal de la RSM est de déterminer les conditions opérationnelles optimales pour un système donné (Goupy, 2006).

Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante Y , dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs), x_1, x_2, \dots, x_k , permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. On peut ainsi écrire le modèle sous la forme suivante :

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum_{i=1} \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

- Où, y : Réponse prédite ou grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation,
 β_0 : Coefficient constant du modèle,
 β_i : Coefficient du facteur i ,
 β_{ij} : Coefficient du terme $x_i x_j$ (l'interaction entre les facteurs i et j),
 β_{ii} : Termes quadratiques,
 ε : Terme d'erreur.

Un total de n expériences est jugé suffisant pour calculer les coefficients du modèle de régression polynomiale du second ordre pour trois variables.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer par la suite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Comme les facteurs sont en général exprimés en unités différentes, leurs effets ne sont comparables que s'ils sont codés. Les valeurs des variables codées sont définies de la manière suivante :

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}$$

x_i et X_i : représentent respectivement, les valeurs codées et les valeurs naturelles des variables indépendantes,
 X_{i0} : Valeur naturelle de la variable indépendante au point central,
 ΔX_i : Valeur du pas de variation correspondant.

L'analyse de la variance (ANOVA) est utilisée dans le but d'examiner la signification et l'adéquation du modèle. Elle permet de tracer les surfaces de réponse et d'estimer l'influence et l'interaction simultanées des facteurs sur la réponse.

Les résultats sont évalués avec diverses statistiques descriptives, telles que la valeur de **p** (la probabilité), la valeur de **F**, le degré de liberté et les carrés moyens (Tableau II.4). Le coefficient de corrélation (R^2), qui évalue quantitativement la corrélation entre les données expérimentales et les réponses prédites ainsi que l'adéquation du modèle, est calculé et évalué par une représentation graphique des résidus qui représentent la différence entre la valeur observée et la valeur prédite.

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, on effectue l'analyse de Pareto. Elle détermine les effets, en pourcentage, de chaque facteur sur la réponse et fournit une information plus significative pour l'interprétation des résultats.

La loi de Pareto se calcul par l'équation suivante (Moradi et al, 2015):

$$P_i = \frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0)$$

Tableau II.4 Analyse de la variance (ANOVA)

	Variation	Degré de liberté	Carré moyen	Fisher
Modèle	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p - 1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p}$
Résiduelle	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	n-p	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n - p$	
Totale	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$	n-1		

Où, n : Nombre d'expériences, \hat{y}_i : Rendement calculé (%),
 p : Nombre de coefficients, \bar{y} : Rendement moyen (%).
 y_i : Rendement mesuré (%),

b) Choix du plan de surface de réponse

Dans le but d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions opératoires pour l'obtention d'une meilleure réponse (élimination maximale du colorant), nous avons appliqué la méthode du plan de Box- Behnken.

b.1) Présentation des plans de Box-Behnken

Pour les plans de Box-Behnken, tous les facteurs prennent trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées. Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube. Ce plan comporte 12 essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 4 points au centre (Fig. II.14).

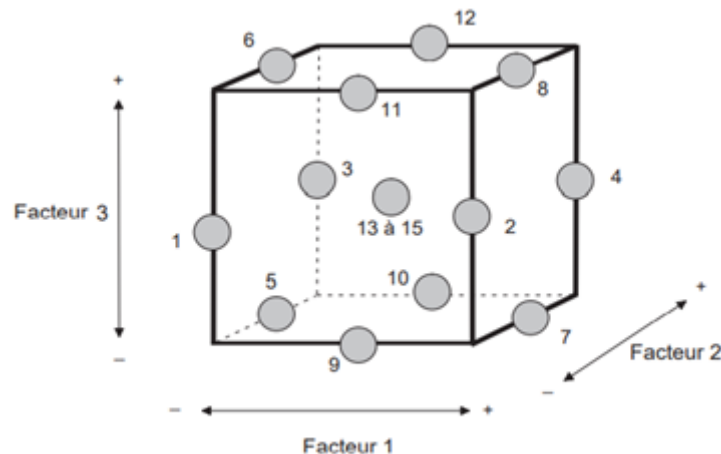
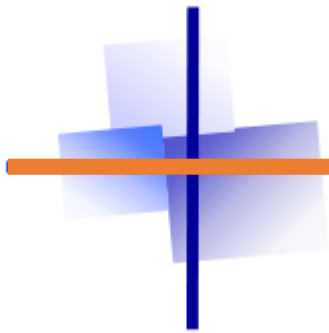


Figure II.14 Présentation du plan de Box-Behnken

Pour déterminer si l'association entre la réponse et chacun des termes du modèle est statistiquement significative, la valeur de p du terme est comparée au seuil de signification. En général, un seuil de signification (noté α « alpha ») de 0,05 fonctionne bien.

Si $p \leq \alpha$: il existe alors une association statistiquement significative entre la variable de réponse et le terme.

Si $p > \alpha$: on ne peut pas conclure qu'il existe une association statistiquement significative entre la variable de réponse et le terme. Dans ce cas, il est sans doute nécessaire de réajuster le modèle sans le terme.



CHAPITRE III

**CARACTÉRISATION
DES MATÉRIAUX UTILISÉS**

Le processus de coagulation/floculation est considéré comme une technologie importante, trouvant une large application dans les installations de traitement des eaux destinées à la consommation humaine et des eaux usées. Le besoin continu d'un matériau, coagulant ou floculant, non toxique, moins coûteux et plus efficace, a conduit au développement de nouveaux produits d'origine naturelle ou synthétique, qui sont en générale des mélanges complexes, tant par leur nombre que par la nature des constituants. Par conséquent, leur analyse physico-chimique implique le recours à la plupart des techniques adoptées pour la caractérisation des argiles et des matériaux, organiques ou inorganiques, naturels ou synthétiques : perte en masse, analyse diffractométrie de rayon X, chimique, spectroscopique, microscopie électronique, etc... Dans cette partie d'étude, nous allons présenter les résultats de la caractérisation des différents matériaux utilisés dans les essais de coagulation- floculation.

III.1 Perte en masse (*Taux de cendres*)

La perte de masse, ou taux de cendres, de l'argile de Batna a été mesurée par gravimétrie après avoir soumis l'échantillon à un traitement thermique (1000 °C) pendant une heure. La détermination de ce paramètre devrait en principe permettre l'estimation de la part de la matière minérale et, par conséquent, la part des matières organiques et des carbonates présentes dans l'argile. Le taux de cendre obtenu, est présenté dans le tableau III.1.

On constate que la perte de masse de l'argile étudiée est d'environ 20 %. Ce résultat, un peu attendu, reflète la valeur élevée de la fraction minérale par rapport à la fraction organique. Par comparaison avec les résultats des autres analyses effectuées, ce constat est en parfait accord avec les analyses FRX et infrarouge, que nous verrons un peu en détail dans les paragraphes ultérieures, qui ont montré l'absence de bandes caractéristiques de la matière organique.

III.2 Analyse chimique quantitative (*spectroscopie de fluorescence X*)

La composition chimique des argiles est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50 % de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent

associées à la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques (Bentahar, 2017).

L'un des outils analytiques largement utilisés lors de la détermination de la composition chimique des matériaux argileux est la spectroscopie de fluorescence X (XRF). Le Tableau III.1 montre la composition chimique de l'argile naturelle étudiée, exprimée en pourcentage massique des oxydes. Les résultats montrent que la Silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3) sont les deux principales composantes. En effet, à eux seuls, ces deux oxydes représentent environ 53 % de la masse totale de l'échantillon analysé. Du point de vue minéralogique, la teneur en silice indique la présence de minéraux argileux, quartz et feldspath, alors que la teneur en alumine indique la présence de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Brito et al. 2015).

Dans le cas d'une kaolinite pure, le rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) est de 1,8 ; alors que dans notre cas, ce rapport molaire est de 3,88. Ce résultat suggère donc la présence du quartz et d'autres silicates dans l'argile en question (Acevedo et al. 2017).

Par ailleurs, la présence d'oxydes de calcium (CaO), de magnésium (MgO), de potassium (K_2O) et de sodium (Na_2O) indique la présence possible d'impuretés minérales comme la dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], la calcite (CaCO_3) et le feldspath (KAlSi_3O_8 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) (Acevedo et al. 2017).

Tableau III.1 Composition chimique de l'échantillon argileux brute (analyse XRF)

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	Cendres
Composition (%massique)	36,58	16,02	5,99	16,03	1,50	1,36	1,38	0,25	0,12	0,88	19,89

En ce qui concerne la composition chimique de l'échantillon argileux sodique, les valeurs obtenues lors de son analyse semblent suggérer une ressemblance importante avec l'argile brute car leurs compositions sont très proches quel que soit l'élément considéré.

III.3 Analyse texturale

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K est une méthode qui permet de déterminer les propriétés des matériaux telles que la surface spécifique, le volume poreux, la taille des pores et la distribution des pores.

L'adsorption d'azote sur une surface se fait par physisorption des molécules d'azote sur le support (argiles brute et sodique). Le processus est réversible en fonction de la

pression. De ce fait, une isotherme d'adsorption/désorption sera représentée par un volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative (P/P_0) comprise entre 0 et 1. La figure III.1 illustre les courbes obtenues.

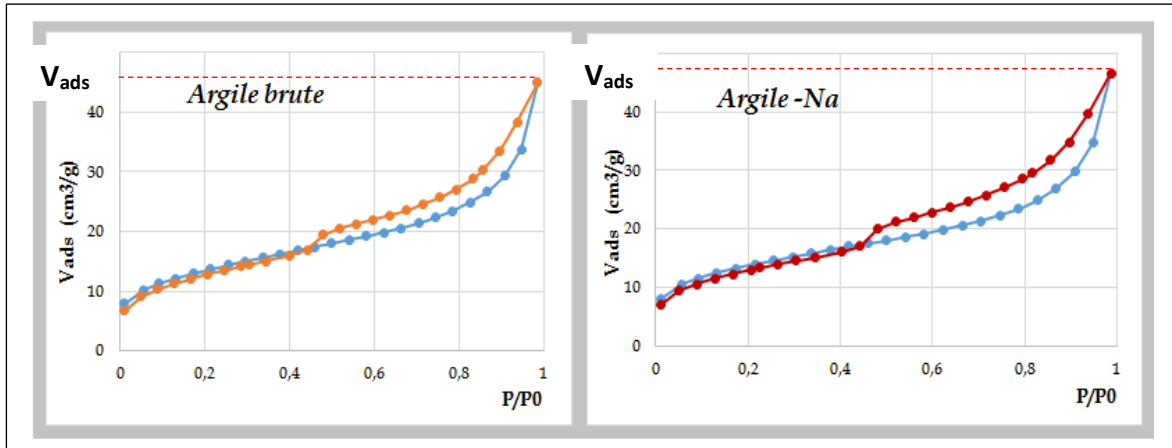


Figure III.1 Isothermes d'adsorption-désorption des argiles brute et sodique

Les courbes de la figure III.1 montrent que :

- ✓ les isothermes d'adsorption/désorption des deux argiles étudiées sont très similaires,
- ✓ lors de la désorption, les courbes présentent une boucle d'hystérésis de type H3 selon la classification IUPAC. Ce type d'hystérésis révèle la présence de pores en fentes et des particules en feuillets (Gourouza et al. 2011).
- ✓ la boucle d'hystérésis est légèrement plus large avec l'argile sodique. Ceci est vraisemblablement dû à la présence du sodium.
- ✓ les isothermes obtenues, dont l'allure est une caractéristique texturale du matériau étudié, présentent une allure de type IV selon la même classification (Rouquerol et al. 2014) (voir § II.1.2.9). Il est à noter que ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 20 et 500 Å.

L'allure de l'isotherme de type IV peut être expliquée comme suit :

L'ajout d'adsorbat se traduit initialement par une absorption monocouche des molécules de gaz sur les parois du solide (Fig.III.2, section A). Lorsqu'une monocouche de l'adsorbat recouvre toute la surface disponible du matériau, une adsorption multicouche se produit (section B). Le point auquel le régime passe de monocouche à multicouche correspond au point d'inflexion dans la courbe (point C). Dans le cas des matériaux mésoporeux, les molécules de gaz sont confinées à l'intérieur des pores. Ainsi, à des valeurs de pression relative entre 0,7 et 0,85, il y aura condensation du gaz à l'intérieur des pores, soit

la condensation capillaire (section D). Les pores se rempliront ainsi de l'adsorbat sous forme liquide. Lorsque les pores sont remplis, l'adsorption se poursuit à l'extérieur des pores, notamment entre les particules. On arrive ensuite au point où il y a condensation de l'adsorbat (P/P_0 est près de 1, point E), ce qui complète la branche d'adsorption. Par la suite, le gaz est retiré par petits incréments jusqu'au retour à l'état initial, ce qui constitue la branche de désorption. Le gaz se retirera d'abord de la surface externe, puis des pores. La désorption du gaz (section F) dans les pores peut cependant être décalée par rapport à l'adsorption, ce qui peut produire une hystérèse, selon la taille et la forme des pores.

En fonction des différentes pressions partielles appliquées, cette isotherme peut comprendre trois ou quatre zones distinctes :

• $P/P_0 < 0,05$:

Correspond à l'adsorption dans les micropores et permet de déterminer le volume microporeux.

• $0,05 < P/P_0 < 0,3$:

Correspond aux phases d'adsorption mononouche. La surface spécifique est déterminée à partir des données de cet intervalle.

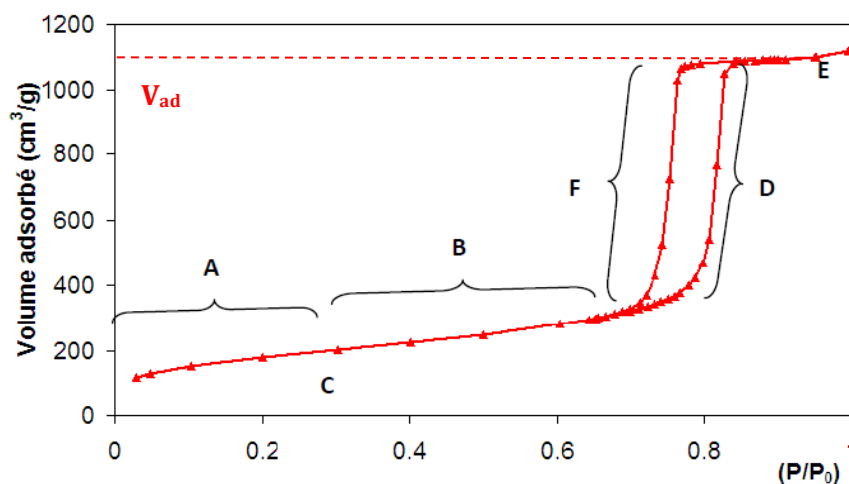


Figure III.2 Représentation schématique des différentes sections d'une isotherme d'adsorption d'azote de type IV

• $0,3 < P/P_0 < 0,7$:

Formation de mono-multicouche sur les parois des pores

• $0,7 < P/P_0 < 0,85$:

La zone de condensation capillaire qui permet de déterminer la taille des pores.

$P/P_0 > 0,85$:

On assiste habituellement à un remplissage interparticulaire. Comme la surface externe est souvent bien faible comparativement à la surface interne pour les matériaux mésoporeux, cette section de l'isotherme est pratiquement plate.

III.3.1 Calcul du volume poreux (mésoporeux)

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de la substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide. Ce volume poreux total (V_p) est obtenu en convertissant le volume d'azote adsorbé (V_{ads}) à saturation ($P/P_0 \approx 1$) (Fig.III.1), exprimé en volume de gaz dans les conditions standards de température et de pression (STP) en volume d'azote liquide à partir de la densité du liquide. La relation à appliquer est:

$$V_p = V_{ads} \times (\rho_g / \rho_l)$$

Où ρ_g et ρ_l sont les masses volumiques de l'azote, respectivement à l'état gazeux et liquide.

Connaissant ces masses volumiques dans les conditions STP ($\rho_g = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_l = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$), la relation donnant V_p en fonction de V_{ads} devient alors :

$$V_p = 1,547 \cdot 10^{-3} \times V_{ads}$$

Par suite, le volume poreux ainsi calculé sera égale au volume mésoporeux (V_m) dans le cas où le matériau solide (argile brute ou sodique) ne présente pas de microporosité (Lafont, 2003). D'après les calculs effectués, le volume des pores de l'argile sodique obtenu ($V_p = 0.072 \text{ cm}^3/\text{g}$) est très proche de celui de l'argile brute ($V_p = 0.069 \text{ cm}^3/\text{g}$).

III.3.2 Calcul de la surface spécifique (théorie BET)

Portant le nom de ses auteurs, Brunauer, Emmett et Teller, cette théorie, datant de 1938, est une extension de la théorie de Langmuir appliquée à une adsorption multicouche. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante.

L'adsorption est décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L

pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (1) suivante, dite équation de BET :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{\text{ads}} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (1)$$

Où, V_m est le volume de la monocouche et C le coefficient BET, C_{BET} .

Il est à noter que le volume de la monocouche (V_m) permet de calculer la surface spécifique et le coefficient C_{BET} est un indicateur de polarité de surface.

Sur le plan pratique, l'application de l'équation BET est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouches. Ce domaine est souvent décrit dans la littérature comme correspondant à $0,05 < P/P_0 < 0,3$.

La Fig.III.3 montre la représentation de $1/V_{\text{ads}} \times ((P_0/P) - 1)$ en fonction de (P/P_0) dans le cas de l'utilisation de l'argile brute comme matériau adsorbant. Le tracé est une droite ($R^2 = 0.9992$) qui ne passe pas par l'origine et dont la pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent le calcul des constantes V_m et C .

Avec : $\alpha = (C - 1)/C \cdot V_m$ et $\beta = 1/C \cdot V_m$, soit $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = 1 + (\alpha/\beta)$

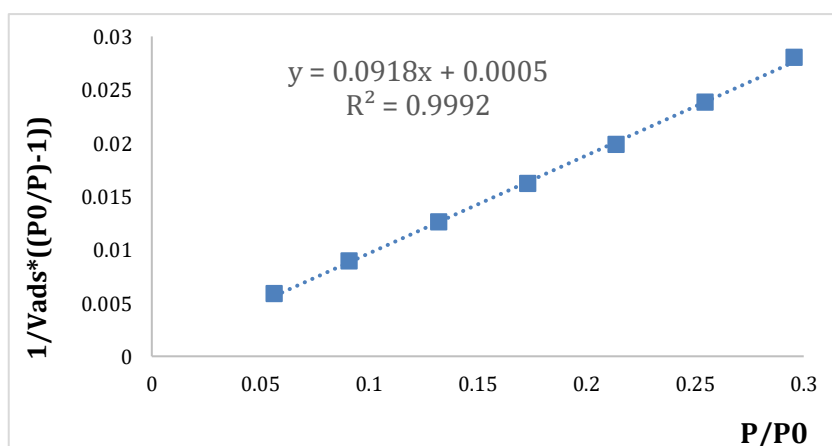


Figure III.3 Courbe de BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote sur l'argile brute à 77K

Enfin, le volume de la monocouche (V_m) permet le calcul de la surface BET (S_{BET}) recherchée par l'application de la relation simple suivante:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot A_m \cdot N_A}{V_{\text{N}_2}}$$

Où, V_{N_2} = volume molaire de l'azote (22,4 L.mol⁻¹)

N_A = nombre d'Avogadro (6,022×10²³)

A_m = surface recouverte par une molécule d'azote (16,2 Å²)

Soit, après simplification, **$S_{\text{BET}} = 4,356 V_m \text{ (m}^2\text{/g)}$**

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.2.

III.3.3 Diamètre des pores

La détermination du diamètre des pores a été effectuée en utilisant la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda), qui est basée sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption. Pour une distribution étroite de mésopores, on peut retrouver la taille moyenne des pores en utilisant la relation de Gurvtsich : **$D = 4 \cdot V_{\text{poreux}} / S_{\text{BET}}$**

Le tableau III.2 récapitule l'essentiel des résultats de l'analyse texturale des deux argiles étudiées, à savoir la surface spécifique de BET, le volume des pores et le diamètre des pores.

Tableau III.2 Analyse texturale de l'argile brute et l'argile-Na

Paramètre	argile brute	argile-Na	Δ
• Surface spécifique : S_{BET} (m ² /g)	47,178	47,686	+ 0,508
• Volume des pores : V_p (cm ³ /g)	0,069	0,072	+ 0,003
• Diamètre des pores : D_p (Å)	58,846	60,489	+ 1,643

L'analyse texturale des deux argiles, brute et sodique, permet de conclure que l'insertion du sodium dans l'argile naturelle a conduit à une légère amélioration des paramètres structuraux (surface spécifique, volume et diamètre des pores), ce qui devrait induire une efficacité de coagulation-floculation plus significative avec l'argile sodique.

Enfin, dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé l'adsorption/désorption d'azote comme technique de volumétrie pour l'analyse texturale des deux argiles étudiées. Cette technique s'avère être une méthode efficace pour le calcul, avec précision, du volume poreux et de la surface spécifique des matériaux mésoporeux présentant une isotherme de type IV (Lafont, 2003).

III.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique analytique de base, bien connue dans la caractérisation des matériaux. Elle permet la détermination (identification) et la semi-quantification des phases minérales micro et/ou poly-cristallines (Bentahar, 2017).

III.4.1 Les deux Argiles

Les diffractogrammes des argiles brute et sodique sont représentés sur les figures III.4a et III.4b, respectivement. A première vue, on note de nouveau la forte ressemblance entre les deux diffractogrammes. Ainsi, les résultats, présentés dans la figure III.4a, très similaires à ceux de la figure III.4b, révèlent la présence de deux pics intenses, l'un correspond au quartz (SiO_2) ($2\theta = 20,8^\circ(4,25 \text{ \AA})$, $26,6^\circ(3,34 \text{ \AA})$, $50,2^\circ(1,81 \text{ \AA})$ et $59,9^\circ(1,54 \text{ \AA})$ (Flogeac et al., 2005) et l'autre concorde avec la calcite ($2\theta = 23,07^\circ(3,85 \text{ \AA})$, $29,45^\circ(3,03 \text{ \AA})$, $35,96^\circ(2,49 \text{ \AA})$, $39,42^\circ(2,28 \text{ \AA})$, $43,16^\circ(2,09 \text{ \AA})$ et $47,6^\circ(1,9 \text{ \AA})$ (Bouna et al., 2012). Des réflexions caractéristiques des phyllosilicates sont également détectées à $7,21 \text{ \AA}$ et $3,57 \text{ \AA}$, correspondant respectivement à la distance basale et la réflexion de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Flogeac et al. 2005). Tandis que les pics de la dolomite apparaissent vers $2,98 \text{ \AA}$ et $2,18 \text{ \AA}$ (Bentahar, 2017).

L'ensemble de ces résultats met en évidence la présence majoritaire de la silice et de la calcite dans les deux argiles analysées, ce qui confirme la composition chimique déterminée par la fluorescence X.

III.4.2 Mucilage de la cannelle

Le diffractogramme du mucilage de la cannelle dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, montre, en grande partie, une nature amorphe avec quelques pics présentant la partie cristalline (Fig.III.4c). Ces pics distincts, qui apparaissent à $d = 5,93$; $5,79$; $4,77$; $4,52$; $3,65$; $3,41$; $2,84$ et $2,38$, sont dus à l'oxalate de calcium hydraté (Mishra et al. 2002; Mishra et al. 2004 ; Freitas et al. 2015).

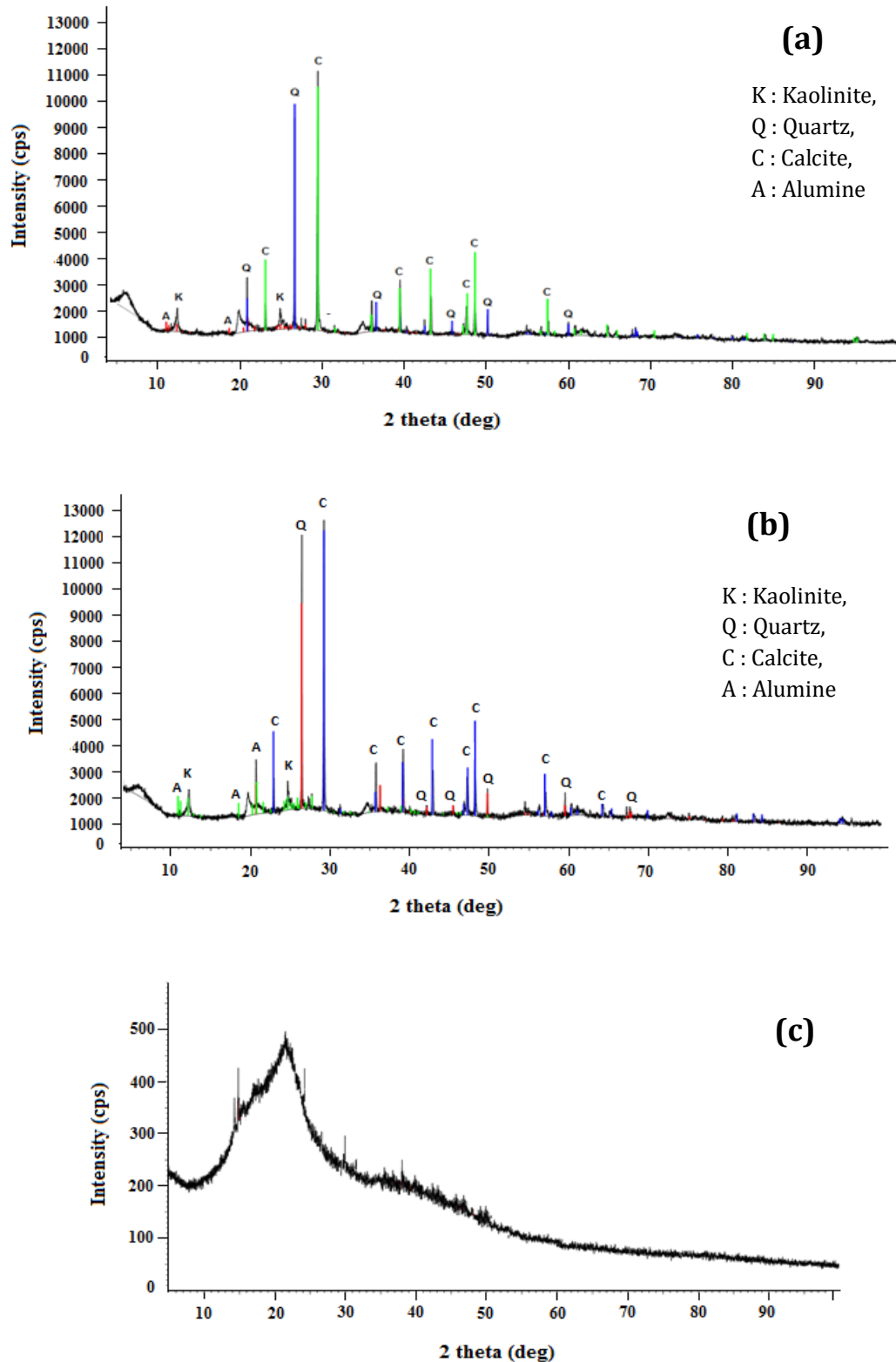


Figure III.4 Diffractogrammes des rayons X aux grands angles:
a) argile brute ; **b)** argile sodique ; **c)** mucilage de la cannelle

III.4.3 Sulfate Poly Ferrique « PFS »

Afin d'identifier les constituants/phases de PFS(A) et PFS(B), ces deux matériaux ont été également analysés par la diffraction des rayons X (figures III.5a et III.5b). On remarque que le PFS-A a une structure amorphe avec de petites traces de cristallinité (Zouboulis et al. 2008). Cette structure sera confirmée, par la suite, par le résultat de l'analyse au microscope électronique à balayage (MEB).

Le PFS(B), par contre, a une structure cristalline bien distincte comme le montre clairement les pics de diffraction révélés dans la figure III.5b.

Les résultats obtenus indiquent également la présence d'une phase similaire majeure dans les deux échantillons de PFS : « $\text{FeFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ » situé à $2\theta = 4,79^\circ ; 9,57^\circ ; 12,93^\circ ; 16,65^\circ ; 25,50^\circ$ et $43,03^\circ$ (Chen et al. 2015).

III.4.4 Magnésium Sulfate Poly Ferrique « PFMS-B »

Le diffractogramme des PFMS synthétisé présente une forme cristalline avec de nombreuses raies (Fig.III.5c). Certains pics correspondent aux produits précurseurs et d'autres au polymère complexe de fer et de magnésium formé par les liaisons -OH.

III.4.5 Chlorure Poly Ferrique « PFC »

Le Spectre de diffraction des rayons X de PFC présente peu de pics, de haute intensité, avec des largeurs relativement étroites qui indiquent un haut degré de cristallinité (Fig.III.5d). Selon la littérature, ces pics correspondent au chlorure de sodium. Dans notre cas, le NaCl est fort probablement formé comme sous-produit lors de la réaction de neutralisation de la solution de fer ferrique par l'addition de la solution alcaline. En effet, il est bien connu que la technique XRD est particulièrement sensible à la présence de NaCl cristallin dans l'échantillon à analyser en raison de sa taille et de sa structure cristalline. Ceci explique donc les pics de haute intensité, à $2\theta = 27,33 ; 31,69 ; 45,45$ et $56,47$, qui apparaissent sur le diffractogramme de la figure III.5d.

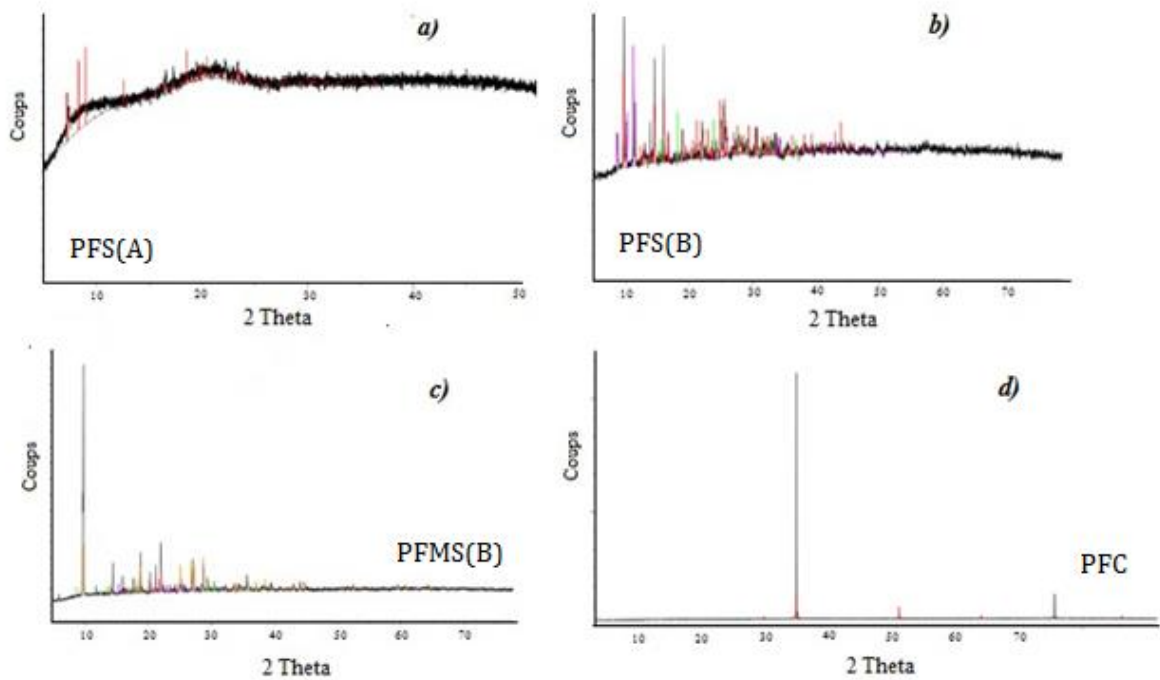


Figure III.5 Diffractogrammes RX des coagulants polymères inorganiques
 a) PFS(A) ; b) PFS(B) ; c) PFMS(B) ; d) PFC

III.5 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.5.1 Argiles brute et sodique

La spectroscopie IR est la méthode la plus ancienne et la plus utilisée dans les études des minéraux argileux, particulièrement lors de leur caractérisation. En effet, les bandes d'absorption dues aux groupements O-H et Si-O jouent souvent un rôle important dans la différenciation entre les diverses familles de ce type de matériaux.

Les spectres IR des deux argiles obtenus par spectroscopie ATR-FTIR sont représentés sur la figure III.6. L'examen du spectre infrarouge de l'argile brute, très semblable à celui de l'argile modifiée, fait apparaître plusieurs bandes d'absorption. En s'appuyant sur les données de la littérature, on a essayé d'assigner aux bandes essentielles la signification la plus appropriée :

- ▶ Les pics à 3696 ; 3620 ; 996,47 ; 911,08 ; 522,38 et 457,61 cm^{-1} caractérisent la kaolinite (Yin et al. 2019).
- ▶ La bande centrée à 1620 cm^{-1} , qui s'étale de 1600 à 1700 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée entre les feuillets (Qlihaa et al. 2016).

- ▶ Une bande d'intensité forte à environ 1428 cm^{-1} indique la présence de minéraux carbonatés dans l'échantillon.
- ▶ La bande d'absorption intense entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (centrée à $996,47\text{ cm}^{-1}$) caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.
- ▶ Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 911 cm^{-1} .
- ▶ Les pics à $797,62$; $778,52$ et $692,59\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence du quartz (Morales-Carrera, 2008 ; Gourouza et al. 2011).
- ▶ Les bandes situées à $522,38$; $457,61$ et $420,76\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl^{VI} , SiOMg^{VI} et Si-O-Fe (Bouras, 2003).

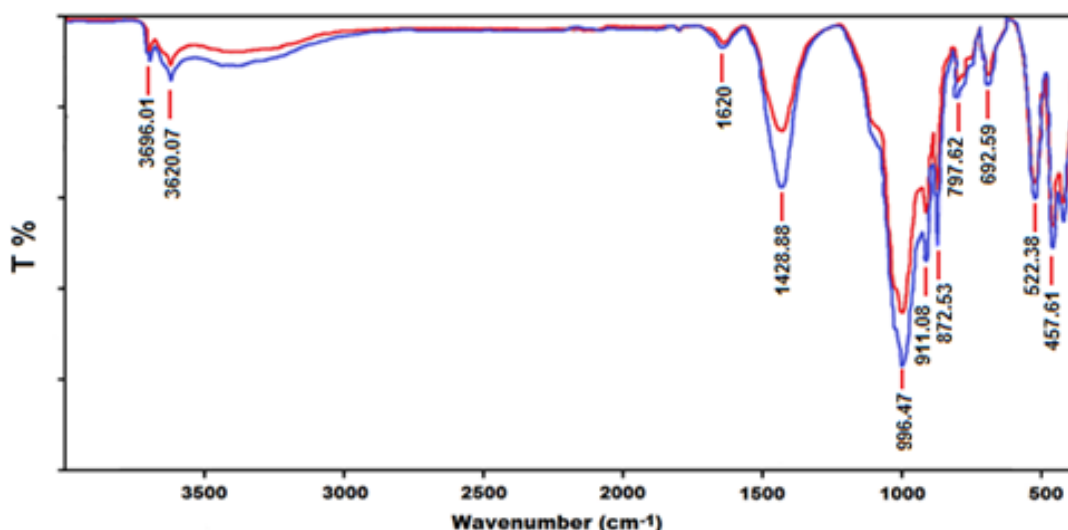


Figure III.6 Spectres infrarouge des deux argiles:
Brute (en bleu) ; Sodique (en rouge)

III.5.2 Mucilage de la cannelle

Le spectre ATR-FTIR de la figure III.7 montre la présence de plusieurs bandes traduisant la présence de différents groupements fonctionnels dans la structure chimique du mucilage et indiquant ainsi la nature complexe de ce biomatériau :

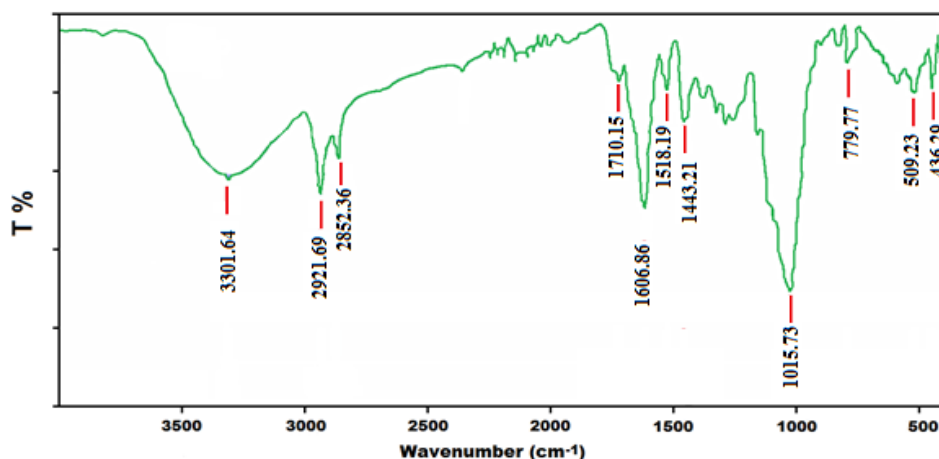


Figure III.7 Spectres infrarouge du mucilage de la cannelle

- ✱ La région de 3600–3000 cm^{-1} représente les groupes OH (eau, alcool, phénol et groupe carboxylique) et NH (Faccio et al. 2015). Petera et al. (2015) ont attribué la bande intense située entre 3200-3500 cm^{-1} à la vibration d'élongation de l'hydroxyle des polysaccharides et de l'eau contenu dans le mucilage.
- ✱ Les bandes situées à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H (CH, CH₂ et CH₃) (Behbahani et al. 2017).
- ✱ La bande faible à 1710 cm^{-1} est associée à l'élongation des groupements carbonyle (C=O) des fonctions peptidiques, qui révèlent la présence de protéines dans le mucilage (Andrade et al. 2015).
- ✱ La bande centrée à 1607 cm^{-1} , correspond à des vibrations d'élongation du groupe carbonyle C=O de la fonction carboxylique (Zhao et al. 2007).
- ✱ Un pic à 1443 cm^{-1} est attribuable à la vibration de déformation symétrique des groupes C-H et C-OH (Faccio et al. 2015).
- ✱ Les pics plus petits entre 1200 et 950 cm^{-1} peuvent être attribués aux bandes de polysaccharides. Ils révèlent la présence de liaisons -C-O- d'alcool, d'éther, etc., attribuables à la vibration de déformation axiale du -C-O- d'alcool et à la vibration de déformation axiale des systèmes O- C- O (Freitas et al. 2015).
- ✱ les pics situés à 887 - 670 cm^{-1} indiquent la présence de groupes aromatiques (Vishali et Karthikeyan, 2014). Il est à rappeler que le mucilage est principalement

constitué de polysaccharides avec des protéines associées. Les groupes C-O, OH ainsi que les groupes C=O confirment donc la nature glucidique du mucilage.

- Les pics inférieurs à 1000 cm^{-1} indiquent les configurations α et β des unités de sucre (Cai et al. 2008).

Parmi ces différents types de vibrations, les vibrations d'élongation des groupements OH et C=O de la fonction carboxylique, sont les plus pertinentes pour cette étude car la présence de ces groupements dans la constitution du mucilage aura un grand rôle dans l'élucidation du mécanisme d'élimination des colorants sélectionnés par le processus de coagulation-floculation.

Il est à noter enfin que ces résultats sont en bon accord avec la seule donnée de la littérature relative à l'analyse IR du mucilage de la cannelle (Vadivel et Dabholkar, 2018). D'après cette étude, les spectres IR de l'extrait analysé ont montré des pics à 3287 , 2922 et 1703 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'élongation des O-H et des C-H aliphatiques.

III.5.3 Les polymères inorganiques

Concernant les matériaux PFS(A), PFS(B) et PFMS(B), leurs spectres IR sont représentés sur la figure III.8. On remarque la forte ressemblance entre les trois spectres :

- Les trois spectres présentent deux bandes caractéristiques situées entre $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ et $1635-1633\text{ cm}^{-1}$, qui peuvent être attribuées respectivement à la vibration d'élongation correspondant à l'étirement des liaisons -OH et à la vibration de flexion de l'angle H-O-H de la molécule d'eau absorbée/ polymérisée et cristallisée dans les échantillons (Sun et al. 2010).
- Les différents pics entre $1400-1000\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribués aux vibrations d'étirement des liaisons S=O et/ou O=S=O (Zouboulis et al. 2008). De plus, et

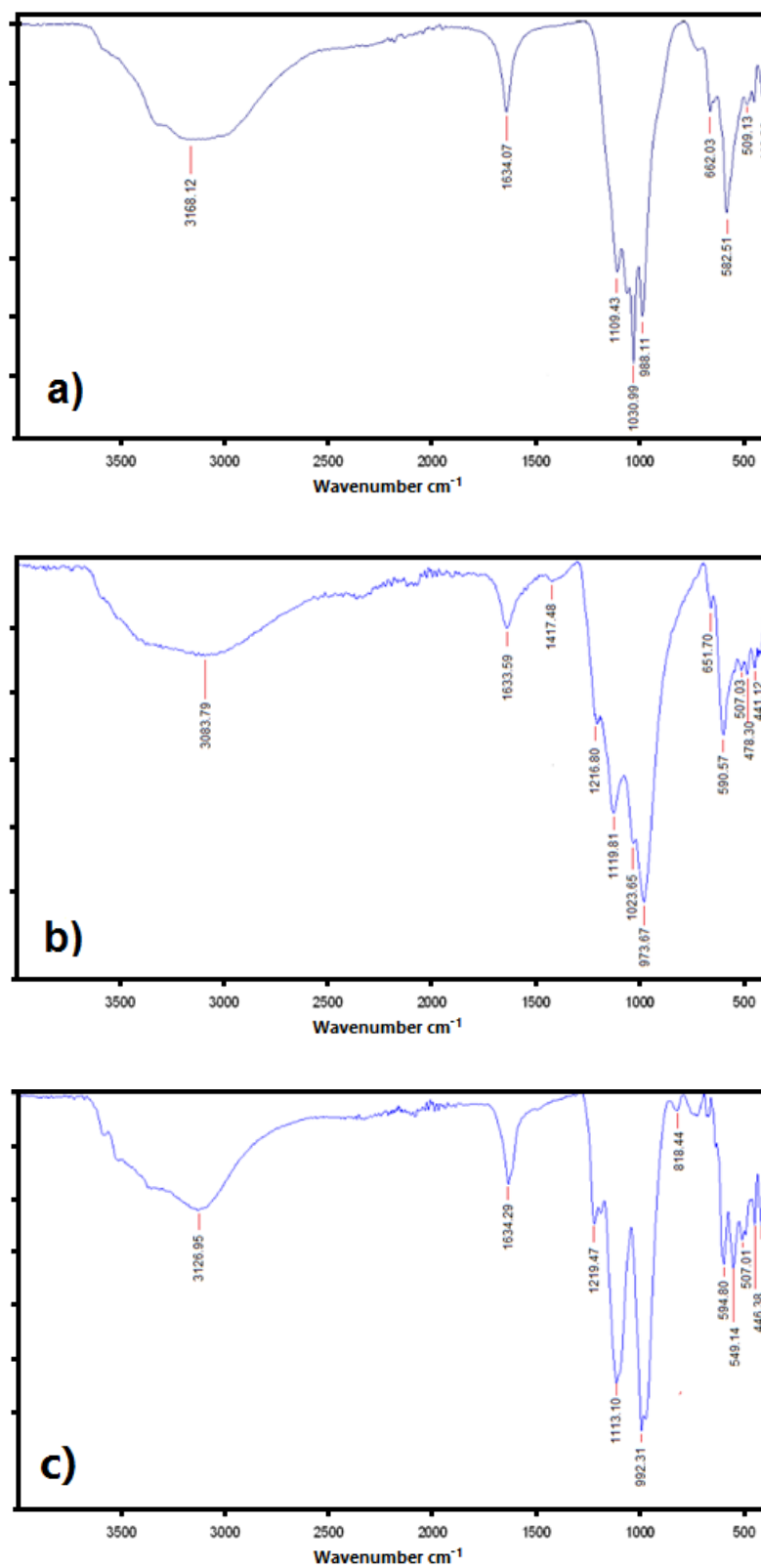


Figure III.8 Spectres IR des polymères inorganiques:
a) PFMS (B), b) PFS(B) et c) PFS(A)

Compte tenu du fait que la structure des sulfates est tétraédrique, ces vibrations d'élongation peuvent être symétriques et/ou asymétriques (Zhu et al. 2011).

- Deux pics d'absorption situés autour de 1113 et 1119 cm^{-1} sont également présents sur les spectres de PFS(A) et PFS(B) (Figures III.8c et II.8b), respectivement, et sont liés à la vibration d'élongation de la liaison Fe–OH–Fe (Liu et al. 2013b).
- Les pics à 446,38 ; 594,80 cm^{-1} pour PFS(A) et 441,12 ; 590,57 cm^{-1} pour PFS(B) peuvent être attribués respectivement à la vibration de flexion de Fe–OH et Fe–O (Wei et al. 2016).
- Le pic à 509,13 cm^{-1} , dans le spectre PFMS(B) (Figures III.8a), est assigné à la vibration d'étirement de Mg–OH.
- Notons enfin l'existence des deux pics situés entre 1150 et 1000 cm^{-1} , qui peuvent être attribués aux vibrations d'élongation de la liaison Mg–OH–Mg et/ou Fe–OH–Mg de la molécule de PFMS(B) (Liu et al. 2013b).

En ce qui concerne le polymère inorganique PFC, son spectre présente une allure différente de celles des trois autres matériaux et contient moins de pics, notamment dans la région 1700 – 500 cm^{-1} (Fig.III.9):

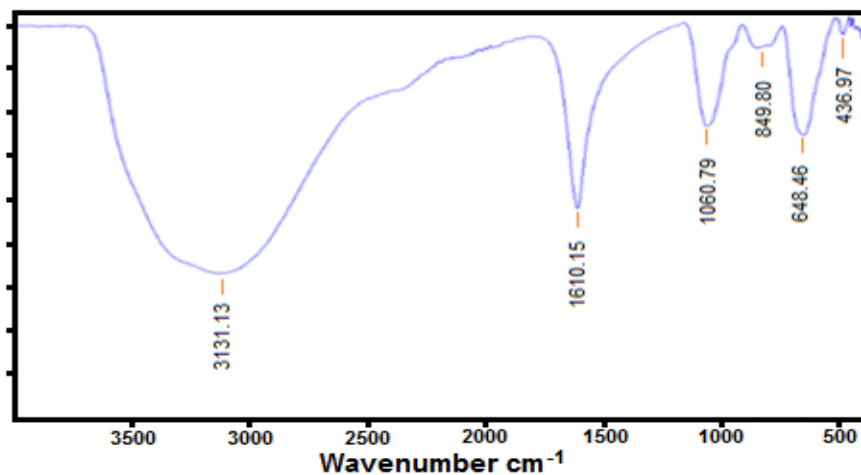


Figure III.9 Spectre IR du chlorure polyferrique (PFC)

- ✓ on note, là aussi, la présence de deux pics caractéristiques. Un pic large à 3131,13 cm^{-1} et un autre à 1610,15 cm^{-1} attribuables respectivement à la vibration

d'étirement des liaisons -OH et à la vibration de flexion de la liaison -OH de la molécule d'eau adsorbée (Wang et al. 2016).

- ✓ Un pic d'absorption à 849 cm^{-1} pourrait être dû à la vibration de flexion de Fe-O-Fe ou Fe-OH-Fe.
- ✓ Un autre pic caractéristique à $648,46\text{ cm}^{-1}$ peut être assigné à la vibration de flexion de la liaison Fe-O-H (Wang et al. 2016).

III.6 La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)/ couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB, outil puissant d'observation des surfaces, permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques présents dans les échantillons, ainsi que leur gradient). La morphologie, à haute résolution, des différents matériaux utilisés dans cette étude ainsi que leur état de surface sont présentées ci-dessous en détail.

III.6.1 Matériaux naturels

❖ Argile :

L'image de l'échantillon argileux (brute) obtenue par le MEB, avec un agrandissement de $30\ \mu\text{m}$, (Fig.III.10a) montre des agglomérats de différentes tailles avec des formes irrégulières. La présence d'agglomérats est une caractéristique des matériaux à granulométrie très fine (Acevedo et al. 2017). Par ailleurs, le spectre EDX indique la présence des différents éléments chimiques : C, O, F, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Fe (Fig.III.11a). À noter que la forte présence du silicium est due principalement à la présence majoritaire du quartz dans l'échantillon et le pourcentage élevé de l'oxygène révèle la présence de ces éléments chimiques sous forme d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaCO_3 , K_2O , Na_2O . Ces résultats semblent donc confirmer ceux obtenus par les analyses FRX et DRX.

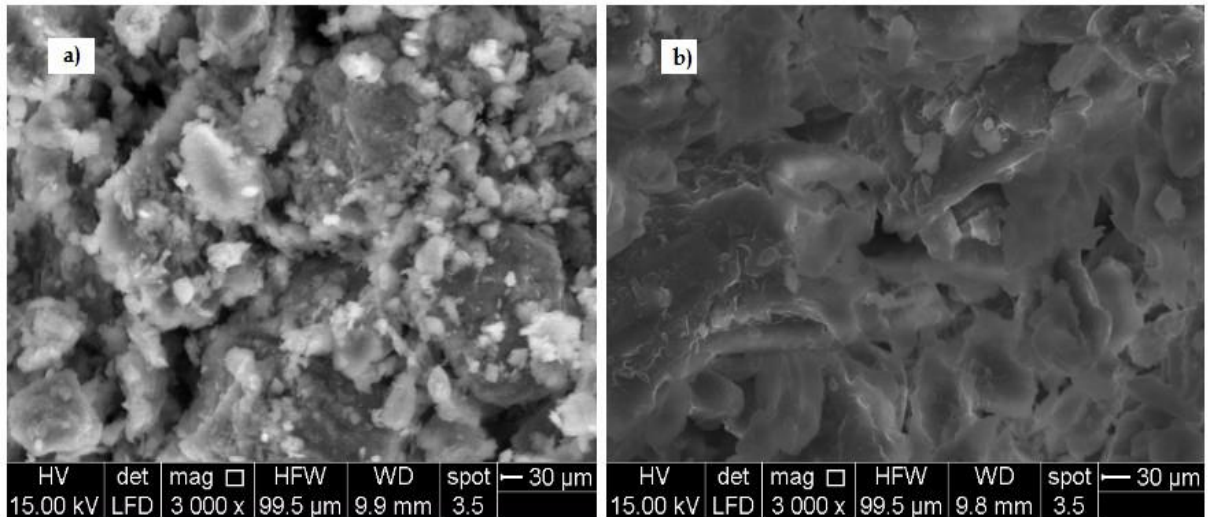


Figure III.10 Micrographies MEB :
 a) Échantillon d'argile brute, b) Mucilage de la cannelle

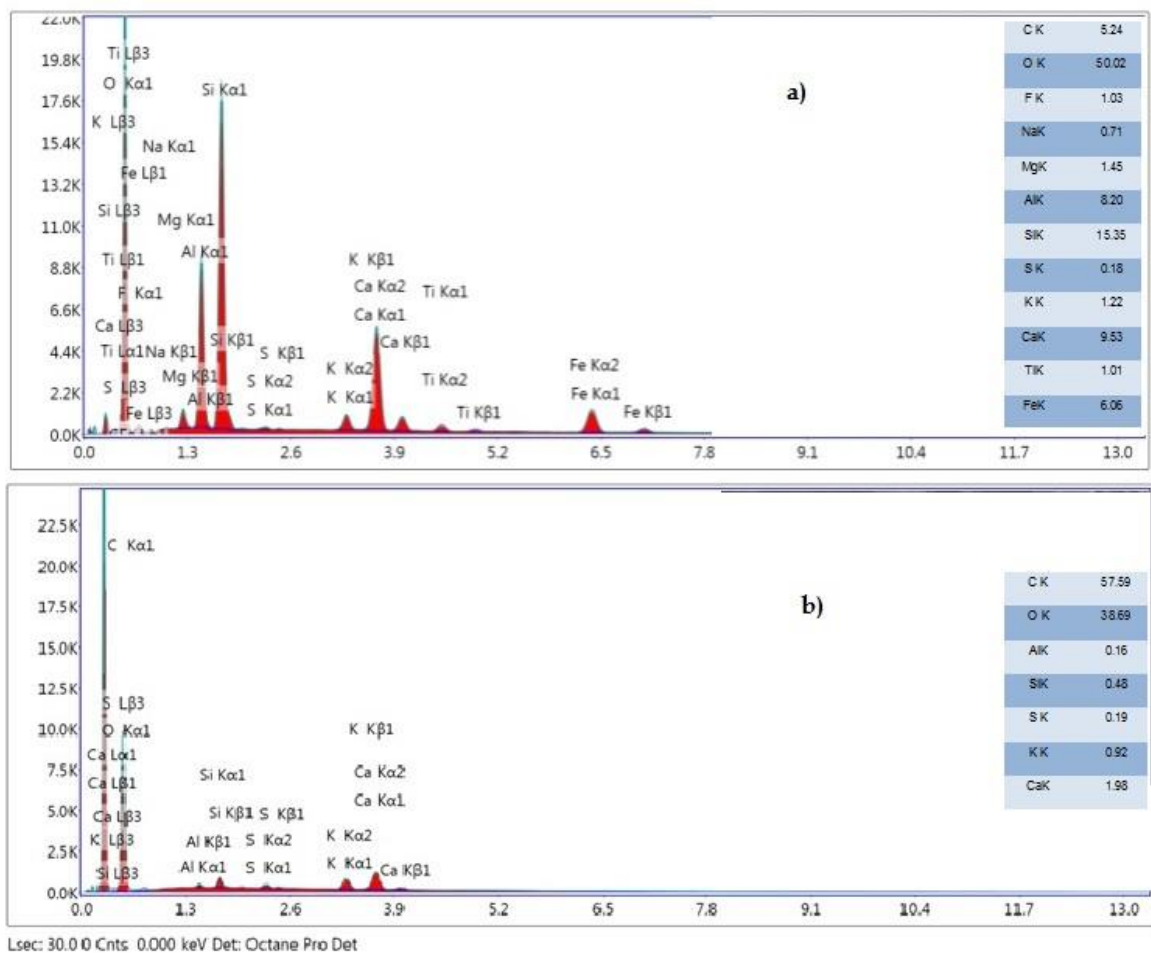


Figure III.11 Spectres de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)
 a) Échantillon d'argile brute, b) Mucilage de la cannelle

❖ Mucilage de la cannelle :

La morphologie du mucilage de la cannelle est représentée sur la figure III.10b. On remarque que la plupart des particules du mucilage s'adhèrent ensemble pour produire des agglomérats compacts. L'agglomération peut être attribuée aux effets de la réticulation ionique par les ions calcium initialement présents dans l'échantillon (Han, et al. 2016).

Cependant certaines particules forment des agrégats floconneux de forme irrégulière. Certains auteurs ont suggéré que cette agglomération se produit en raison des effets électriques statiques et des forces de Van der Waals présentes dans les molécules du polyélectrolyte (Cervantes-Martínez et al. 2014).

En ce qui concerne les résultats de l'analyse EDX, la Fig.III.10b révèle la présence de divers éléments chimiques tels que : le carbone (57,59%), l'oxygène (38,59%), l'aluminium (0,16%), le silicium (0,48%), le soufre (0,19%), le magnésium (1,23%) et le calcium (1,98%). Ainsi, les pourcentages du carbone et d'oxygène ensemble dépassent 96%, ce qui est en bon accord avec les résultats des analyses XFR et IR : le mucilage étant principalement constitué de carbohydrates.

III.6.2 Matériaux synthétiques

Comme le montre la figure III.12, la différence entre les morphologies de surface des coagulants inorganiques est significative.

Le PFS(A) présente, en général, une phase amorphe (Zouboulis et al. 2008) (Fig.III.12a) ; alors que la surface de PFS(B) apparaît comme des amas volumineux compacts et irréguliers (Fig.III.12b). On peut voir que la méthode de préparation affecte sensiblement la morphologie des deux produits synthétisés (PFS(A)/PFS(B), ce qui est en accord avec les données de la littérature, notamment les résultats obtenus par Liu et al. (2013 a).

D'autres part, et comme nous pouvons le constater sur la Figure III.12c, le PFMS(B) montre une morphologie cristalline distincte, à orientation aléatoire, ayant une surface très lisse. De plus, les particules sont quasi-identiques.

Enfin, le PFC a une morphologie plutôt compacte, formée de manière aléatoire et irrégulière (Fig.III.12d).

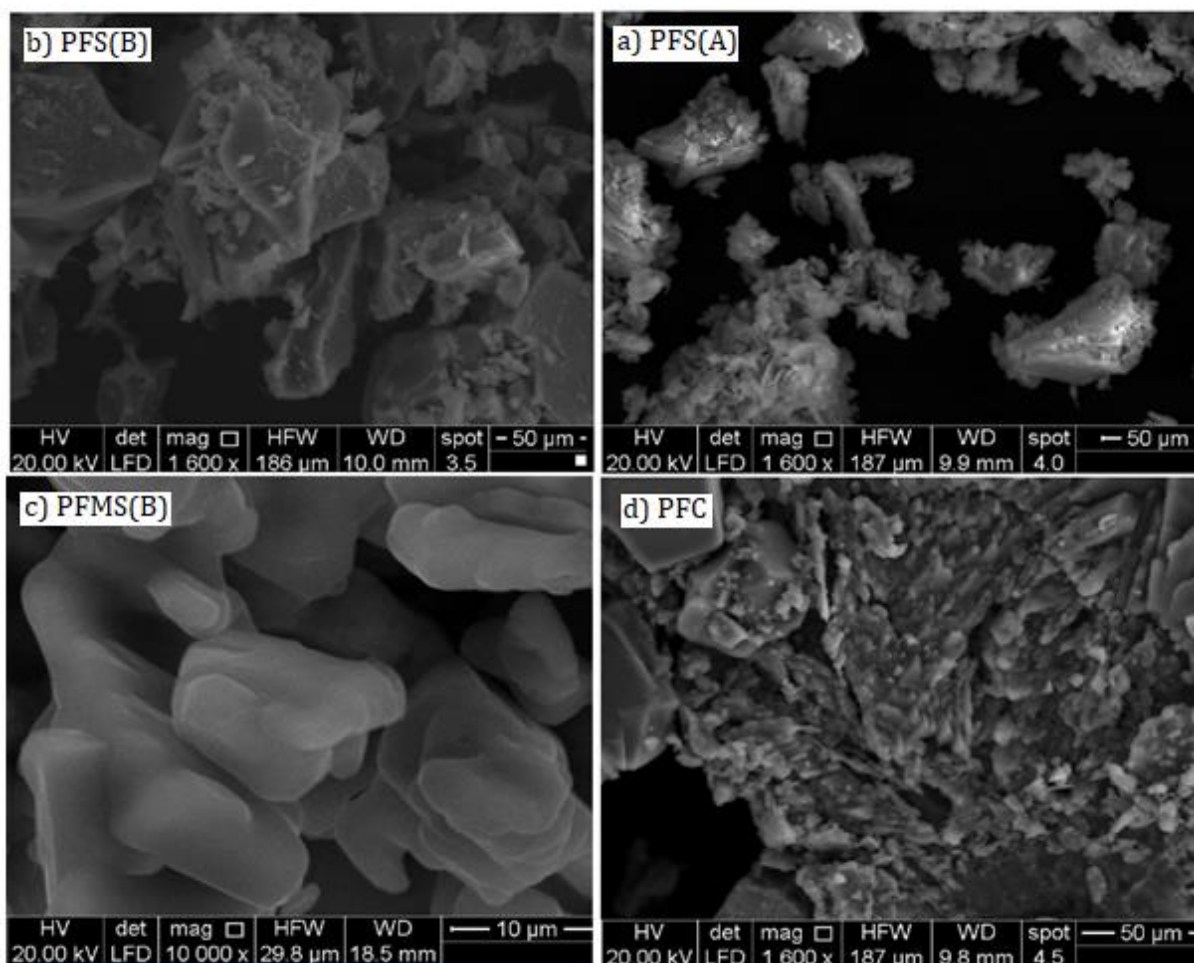


Figure III.12 Micrographies MEB des matériaux synthétiques :
a) PFS(A) ; b) PFS(B) ; c)PFMS(B) et d) PFC

III.7 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons caractérisé le mucilage de la cannelle, les argiles locales brute et modifiée et les matériaux inorganiques élaborés à base de fer. Pour ce faire, nous avons fait recours à plusieurs méthodes d'analyse.

Il ressort de l'examen des résultats des analyses chimiques quantitative et structurale réalisées sur les argiles que :

- les deux échantillons examinés présentent des teneurs élevés en silice à tendance aluminique,
- ces solides sont des adsorbants mésoporeux avec des pores en fentes et des particules en feuillets. De plus, l'introduction du sodium dans l'argile naturelle semble induire une légère amélioration des paramètres texturaux (surface spécifique, volume et diamètre des pores).

Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) des deux argiles ont confirmés ceux des analyses chimique et structurale, à savoir la présence du quartz (SiO_2) et de la calcite. Cette technique a également permis de mettre en évidence la nature amorphe avec une partie cristalline du mucilage de la cannelle, la structure amorphe avec de petites traces de cristallinité du sulfate polyferrique (A) et la structure plutôt cristalline de l'autre sulfate polyferrique (B). Dans le cas du chlorure polyferrique (PFC), le haut degré de cristallinité obtenu a été attribué à la présence de NaCl.

En ce qui concerne la spectroscopie Infrarouge (FTIR), les résultats obtenus ont permis de montrer les multiples bandes caractéristiques des argiles analysées et aussi la présence de plusieurs groupes fonctionnels dans le mucilage de la cannelle indiquant la nature complexe de cet extrait. Il est à signaler dans ce cas, la présence des fonctions hydroxyle (-OH) et carboxylique (-COOH) dans la structure du mucilage, qui vont jouer un rôle capitale dans la discussion du mécanisme de coagulation-floculation.

Contrairement au chlorure polyferrique (PFC), présentant peu de pics caractéristiques, les trois autres polymères inorganiques (PFS(A), PFS(B) et PFMS(B)) se distinguent par des spectres très similaires avec plusieurs pics dont les principaux sont assignés aux liaisons S=O, O-H, Fe-O-Fe, Mg-OH et Fe-O-Mg.

Enfin, la microscopie électronique à balayage couplée au détecteur EDX a permis d'obtenir simultanément des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) importantes des échantillons étudiés qui ont, entre autres, confirmé les résultats des autres analyses (analyse chimique, DRX et IR).

Chapitre IV



Résultats et Discussion

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette recherche ainsi que les interprétations, les discussions et les mécanismes mis en jeu lors de l'application du procédé de coagulation floculation en utilisant de nouveaux matériaux naturels (mucilage de la cannelle, argile local modifiée) et synthétiques (polymères inorganiques : PFC, PFS(A), PFS(B), PFMS(B)).

Afin de faciliter sa présentation, ce chapitre est divisé en quatre sections distinctes :

- Les deux premières portent sur l'étude de la performance du mucilage de la cannelle en combinaison avec *i)* les sels métalliques FeCl_3 et AlCl_3 pour l'élimination du rouge FBB (section A), *ii)* l'argile sodique pour la décoloration des solutions du bleu de Méthylène (section B).
- La troisième (C) traite de l'efficacité des polymères inorganiques à éliminer le colorant acide Rouge Congo.
- La quatrième et dernière section est consacrée à l'optimisation des paramètres de l'élimination de FBB, détaillés dans la section A, par la méthode des surfaces de réponse (Response Surface Method (RSM)).

Pour réaliser les études expérimentales, tous les essais de coagulation-floculation ont été effectués, à température ambiante, avec le banc de Jar-test Lovibond ET 750 à partir de solutions préparées dans l'eau distillée.

**Étude du processus de coagulation floculation
du système sel métallique-mucilage de la cannelle dans l'élimination
du colorant textile Rouge FBB**

A.1 Introduction

Comme nous l'avons précédemment souligné (Chapitre I), les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de motifs appelés monomères. Lorsque ces derniers sont chargés, on parle alors de polyélectrolytes. Une de leurs propriétés les plus importantes, en plus de leur solubilité dans l'eau, l'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire qui leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables.

Le but de cette partie de notre étude est d'examiner le potentiel du mucilage de la cannelle, comme choix alternatif au polyélectrolyte artificiel (polyacrylamide), soupçonné d'être nuisible à la santé humaine, dans le traitement d'une solution synthétique d'un micropolluant organique. Pour se faire, et afin de se rapprocher de la réalité, le colorant textile rouge FBB a été utilisé car il est présent dans un certain nombre d'effluents de l'industrie du textile.

Par ailleurs, et pour une meilleure évaluation de ce potentiel, plusieurs paramètres ont été étudiés : le pH initial, les doses du coagulant et du floculant, la vitesse et le temps d'agitation des deux opérations, l'indice du volume de boue (IVB) et la comparaison du potentiel floculant avec celui d'autres substances naturels. Cependant, les conditions expérimentales et en particulier la concentration du polluant ont été choisies dans l'objectif d'être aussi représentatives que possible du milieu naturel. Ceci aurait supposé l'utilisation de teneurs de l'ordre de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$ voire même inférieures. Toutefois pour permettre un suivi analytique relativement rapide et compatible avec la sensibilité du spectrophotomètre, la concentration choisie était de 15 mg.L^{-1} .

A.2 Tests préliminaires

Des analyses qualitatives préliminaires ont été réalisées au début de notre travail. Le but était de voir si le mucilage de la cannelle était doté ou non d'un pouvoir floculant. Pour ce faire, on a préparé une solution du colorant rouge FBB à laquelle on a rajouté une

petite quantité de FeCl_3 . La décoloration presque totale de cette solution se fait brusquement en ajoutant un volume infime du mucilage fraîchement préparé et non filtré. Un constat visuel a permis d'identifier la formation de gros floccs dès les premières secondes de contact avec le mucilage, qui décantent sous l'effet de leurs poids. Ceci, nous a permis de conclure que la substance testée possède bien les caractéristiques d'un flocculant. Afin d'évaluer avec précision cet effet, nous avons effectué une série d'expérimentations dans différentes conditions (pH initial, doses du coagulant et flocculant, temps de décantation, vitesse et temps d'agitation).

A.3 Effet de quelques facteurs opérationnels / Influence des paramètres de la coagulation-floculation

L'examen des résultats rencontrés dans la littérature indique que l'élimination des substances organiques par coagulation-floculation, déterminée généralement par le calcul du pourcentage de disparition, est très variable et dépend fortement de leur nature (poids moléculaire, groupement fonctionnels), des caractéristiques chimiques des coagulants et flocculants (doses et natures : organiques, minérales, naturelles ou synthétiques) et des solutions (pH, températures, vitesses d'agitation, temps de décantation).

Dans cette section, nous avons donc voulu mettre en évidence l'influence de certains de ces paramètres sur les capacités de floculation du mucilage de la cannelle vis-à-vis de l'élimination du Rouge FBB.

A.3.1 Effet de la concentration du coagulant

La dose du coagulant est l'un des paramètres les plus importants à prendre en considération dans le processus de coagulation/floculation. Un dosage insuffisant ou un surdosage entraînerait de mauvaises performances en termes d'efficacité du traitement (Vijayaraghavan et Shanthakumar, 2015). Il est donc important de déterminer la dose optimale pour minimiser le coût et la formation des boues (Patel et Vashi, 2012). Dans nos expérimentations, l'optimisation de ce paramètre a été réalisée avec des solutions contenant différentes doses de coagulant (20 à 60 mg/L en FeCl_3 ou AlCl_3) et en ajustant le pH du milieu à 6,0. Les concentrations du colorant et du nouveau flocculant, mucilage, ont été fixées respectivement à 15 mg/L et 2 ml/L. Cependant, et afin d'évaluer avec

précision la contribution de chacune des deux étapes, coagulation et floculation, et d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme d'élimination du colorant, la coagulation utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avant l'ajout du mucilage, a également été examinée.

a) Etape de coagulation :

L'évolution de la décoloration de la solution en fonction de la dose du coagulant est représentée sur la figure IV.A.1. Comme on pouvait s'y attendre, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont présenté un effet analogue et leur présence a entraîné une hausse importante du taux d'élimination du colorant, qui passe par un maximum (figure VI.A.1). Un effet de saturation et donc l'existence d'une dose optimale de coagulant ont été cités par plusieurs auteurs (Kang et Cleasby, 1995 ; Majdy et al.2015).

En effet, l'augmentation de la concentration du coagulant de 20 à 30 mg/L entraîne un accroissement rapide de la décoloration de la solution de 30% à 81,5% avec l'utilisation de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 26% à 77% avec $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

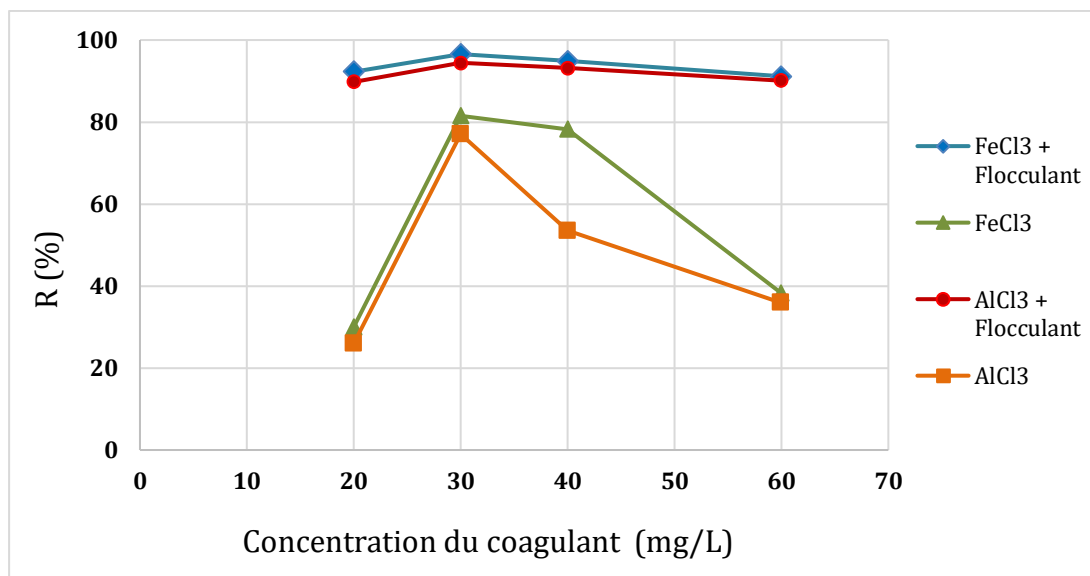


Figure IV.A.1 Effet de la concentration du coagulant sur l'élimination du rouge FBB

À des doses supérieures à 30 mg/L, concentration optimale pour les deux coagulants, une diminution du taux d'élimination est observée. A titre illustratif, en présence de 60 mg/L de chaque coagulant, l'élimination du substrat étudié est réduite à environ 40 %.

Il est à noter que, lors de cette étape, il fallait attendre environ 3 heures pour voir la formation et l'apparition de très petits agrégats.

b) Etape de floculation :

L'étude de l'effet de l'ajout du mucilage de la cannelle, en tant que floculant, sur l'efficacité du traitement a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires. Après l'étape de coagulation, le mucilage a été rajouté avec une dose de 2 ml/L. Dans ce cas, et contrairement au traitement sans mucilage, l'opération de coagulation-floculation s'est produite en moins d'une heure avec la formation de gros floccs stables qui se sont facilement décantés. Des résultats similaires cités dans la littérature sont obtenus en utilisant un coagulant inorganique en combinaison avec un floculant naturel (Bhuptawat et al. 2007).

Comme il apparaît sur la figure IV.A.1, le mucilage améliore significativement, parfois considérablement, l'efficacité du traitement car le pourcentage d'élimination s'est avéré être plus élevé que le pourcentage atteint avec le coagulant seul. Ainsi, les taux d'élimination les plus élevés du rouge FBB, correspondant à 30 ppm en coagulant, étaient 97 et 95 % pour $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivement. En réalité, le mucilage de la cannelle a amélioré l'efficacité du coagulant inorganique utilisé en augmentant le taux de décoloration de 81 à 97 % avec le sel ferrique et de 77 à 95 % avec celui de l'aluminium.

c) Mécanisme de coagulation:

Le mécanisme de coagulation est déterminé par le type d'interactions entre le coagulant chimique et les polluants. Dans ce contexte, il est bien connu que les ions Al^{3+} et Fe^{3+} ainsi que tous les autres cations métalliques (M^{3+}) sont hydratés en oxyhydroxydes en contact de l'eau. Ces espèces chargées positivement, présentes dans le milieu sous forme d'un mélange monomère et/ou polynucléaire, peuvent à leur tour subir une hydratation pour conduire à de nombreuses autres formes, mais ceci sera étroitement lié au pH du milieu (Duan et Gregory, 2003 ; Pommerenk et Schafran, 2005). Dans nos conditions expérimentales, à pH = 6, en plus de M^{3+} , les principales formes sont : $\text{M}(\text{OH})^{2+}$, $\text{M}(\text{OH})_2^+$ et $\text{M}(\text{OH})_3$ (hydrolyse monomérique) et $\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{M}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (formes polynucléaires). D'autre part, et compte tenu du fait que le rouge FBB est une substance organique neutre et soluble à pH 6, le mode d'action de ces différentes formes en tant que coagulant peut être expliqué par deux mécanismes distincts, mais qui peuvent se conjuguer pour conduire à l'élimination du produit : l'interaction de coordination, appelée aussi complexation, et l'adsorption (Pommerenk et Schafran, 2005) :

- L'interaction de coordination est supposée avoir lieu, car les quatre groupes carbonyle et aminé du Rouge FBB se lient facilement par coordination à Fe^{3+} ou Al^{3+} présents dans les formes d'hydrolyse mono et polynucléaire susmentionnées. La formation de complexes Fe^{3+} ou Al^{3+} -Rouge FBB peut alors mener directement à la l'apparition de formes insolubles (flocs) qui ont tendance à se précipiter par la suite.
- Le second mécanisme, basé sur le processus d'adsorption, est favorisé par la formation d'hydroxyde de fer ou d'aluminium ($\text{M}(\text{OH})_3$) qui assure une rétention efficace du colorant. Ce processus est également connu sous le nom de floculation par balayage (Duan et Gregory, 2003).

L'efficacité légèrement supérieure de FeCl_3 par rapport à celle d' AlCl_3 , lors de cette première étape de décoloration, peut être attribuée aux dimensions des cations Fe^{3+} qui sont plus grandes que celles de Al^{3+} , mais aussi à l'acidité légère du milieu (pH=6) qui est en faveur de FeCl_3 comme on va le voir dans le paragraphe suivant.

En ce qui concerne l'augmentation instantanée du rendement de décoloration avec l'élévation de la teneur du coagulant jusqu'à la valeur maximum, correspondant à 30 mg.L^{-1} , la présence de ces espèces en quantités croissantes semble fournir de nombreux sites actifs, c'est-à-dire une disponibilité de plus en plus importante des formes d'hydrolyse mono et polynucléaires chargées positivement. Ces différentes formes vont donc renforcer de plus en plus les interactions de coordination avec le colorant et aussi son adsorption sur les particules de $\text{M}(\text{OH})_3$ et par conséquent sa meilleur élimination du milieu.

Au-delà de ce maximum, les propriétés des coagulants sont considérablement réduites. Il semble que des concentrations excessives de coagulant provoquent une forte répulsion entre les espèces du cation coagulant chargées positivement conduisant à la redéstabilisation des flocs et la restabilisation du colorant dans le milieu.

d) Mécanisme de floculation :

Le mécanisme de floculation n'est pas différent avec l'introduction du mucilage de la cannelle, à pH 6, car les deux mécanismes proposés pour la coagulation peuvent, là encore, agir simultanément.

En effet, la structure chimique, à savoir la taille de la molécule, les groupes fonctionnels et les différentes charges à la surface du polyélectrolyte naturel sont d'une grande importance pour améliorer l'élimination du rouge FBB par FeCl_3 ou AlCl_3 :

- les groupes fonctionnels COO^- présents à la surface du mucilage, comme l'a montré l'analyse FT-IR, interagissent avec les complexes Fe^{3+} ou Al^{3+} -rouge FBB, formés lors de l'étape de coagulation, puis s'agrègent rapidement en de grands floccs décantables. Ainsi, le processus de floculation semble entraîner une neutralisation de la charge.
- Le mucilage de cannelle peut s'associer à la suspension hydroxyde de fer ou d'aluminium $\text{M}(\text{OH})_3$ -rouge FBB, obtenue lors de la première étape, par des interactions physiques et/ou chimiques conduisant à des floccs plus grands, qui peuvent ensuite être décantés (balayage). Ce type de floculation est favorisé par la taille moléculaire élevée et la structure chimique spécifique du mucilage de la cannelle.
- Le mucilage, étant un polysaccharide, le pontage interparticulaire entre les molécules du colorant et le polysaccharide peut également être attribué à l'interaction du système d'électrons π des cycles benzéniques caractérisant le colorant et des groupes OH du polysaccharide (Zhao et al. 2007).

A.3.2 Effet du pH initial

Le pH initial joue un rôle principal dans l'interaction coagulant-polluant. En effet, le contrôle judicieux de ce paramètre peut conduire à une neutralisation rapide des charges, une agglomération efficaces des floccs et par conséquent une meilleure clarification de la solution (Tetteh et al. 2019).

Pour étudier l'influence du pH sur l'élimination du rouge FBB, nous avons donc réalisé une série d'expérimentations où les concentrations de coagulant (AlCl_3 et FeCl_3) et de flocculant (mucilage) ont été maintenues constantes à 30 mg/L et 2,0 ml/L, respectivement. La concentration du rouge FBB a été fixée à 15 mg/L, alors que le pH variait de 4,0 à 8,0. Le pH des solutions a été ajusté à la valeur désirée par ajout de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N).

Les résultats d'élimination du colorant, en présence de AlCl_3 ou FeCl_3 comme coagulants avec et sans mucilage de la cannelle comme flocculant, à différents pH (4 à 8) sont illustrés sur la figure IV.A.2.

Les histogrammes de cette figure démontrent clairement que :

- le pH initial a un effet très significatif sur la clarification de la solution par le processus de coagulation-floculation et que l'efficacité de décoloration est considérablement améliorée en présence du mucilage,
- l'élimination maximale du colorant est obtenue dans la zone de pH 5 à 6 avec le coagulant ferrique et de 6 à 7 avec AlCl_3 .
- dans le cas du système FeCl_3 /mucilage, une hausse du pH de 4 à 5,5 entraîne une augmentation du rendement d'élimination de 79 % à 97 %, soit une amélioration de plus de 18 %. Au contraire, pour des pH allant de 5,5 à 8, le taux de décoloration de la solution diminue considérablement (97 % à 21%).

Il est évident, par ailleurs, que l'évolution du taux d'élimination du colorant en fonction du pH du milieu lors de l'application du coagulant AlCl_3 , en combinaison avec le mucilage, est similaire à celle enregistrée avec le système FeCl_3 -mucilage (figure IV.A.2a). Dans ce cas, l'efficacité la plus élevée était de 96 % à pH 6,5. Toutefois, dans les conditions acides (pH de 4,0) ou légèrement basiques (pH de 8,0), le taux d'élimination du rouge FBB est significativement réduit.

Comme mentionné précédemment, le rouge FBB est presque insensible à la variation du pH entre 5,6 et 8 ($\text{pK}_a \approx 4,6$). On peut donc supposer que l'évolution du potentiel de floculation par le mucilage de la cannelle, causée par la variation du pH, est principalement due aux changements des entités chimiques du coagulant inorganique (FeCl_3 ou AlCl_3) et des formes naturelles de ce biopolymère (protonées ou ioniques).

Avant d'ajouter le flocculant, absence du mucilage, l'efficacité des coagulants métalliques, comme discuté dans la section A.3.1c, est principalement liée à leur capacité à former des complexes polynucléaires multi-chargés en solution aqueuse. Pour le fer, ceux-ci incluent $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, et il existe des espèces équivalentes pour Al (Gregory et Duan, 2001).

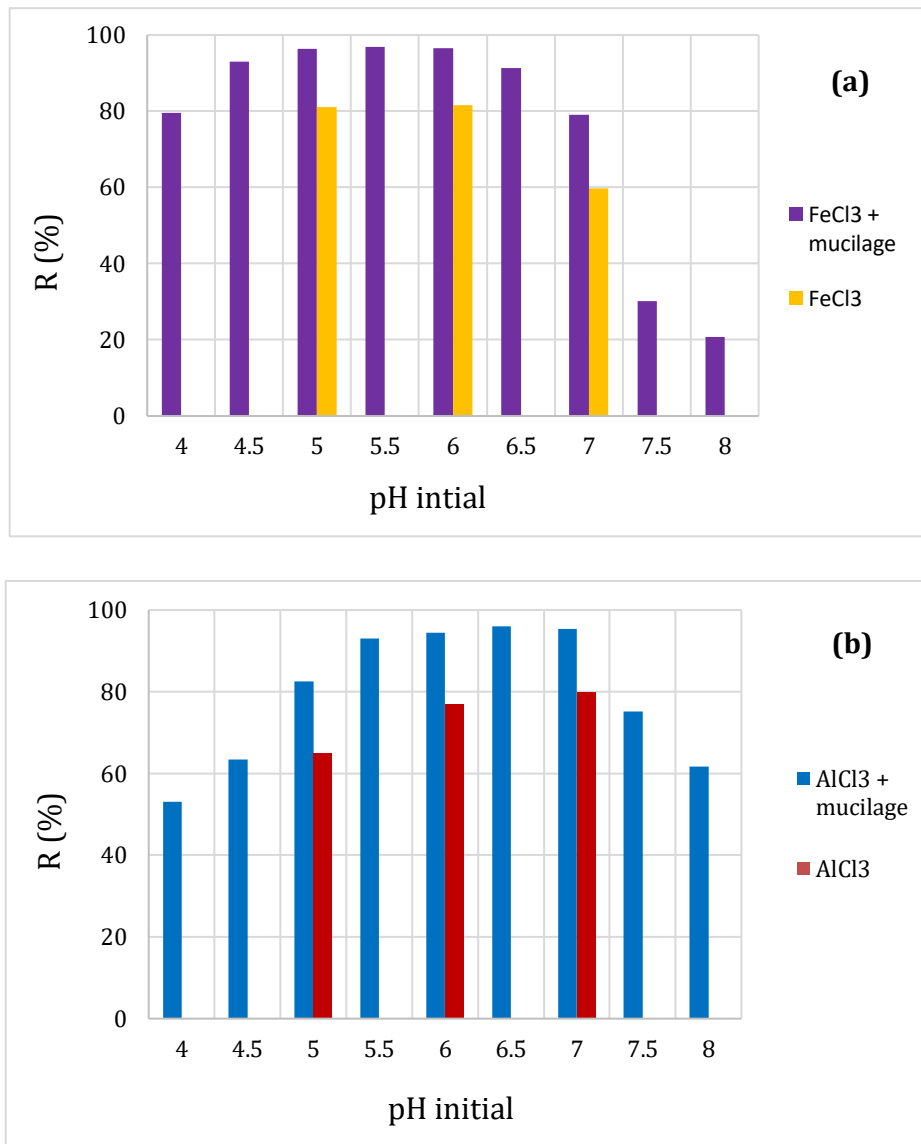
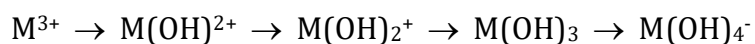


Figure IV.A.2 Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du rouge FBB

En effet, il est bien admis qu'une fois le coagulant est ajouté à la solution, les réactions d'hydrolyse génèrent de nombreuses espèces moléculaires et/ou ioniques et des précipités d'hydroxydes métalliques.



La distribution de toutes ces espèces dépend fortement du pH de solubilité minimale et de la concentration totale de métaux inorganiques (Achak et al. 2008) (Fig.IV.A.3).

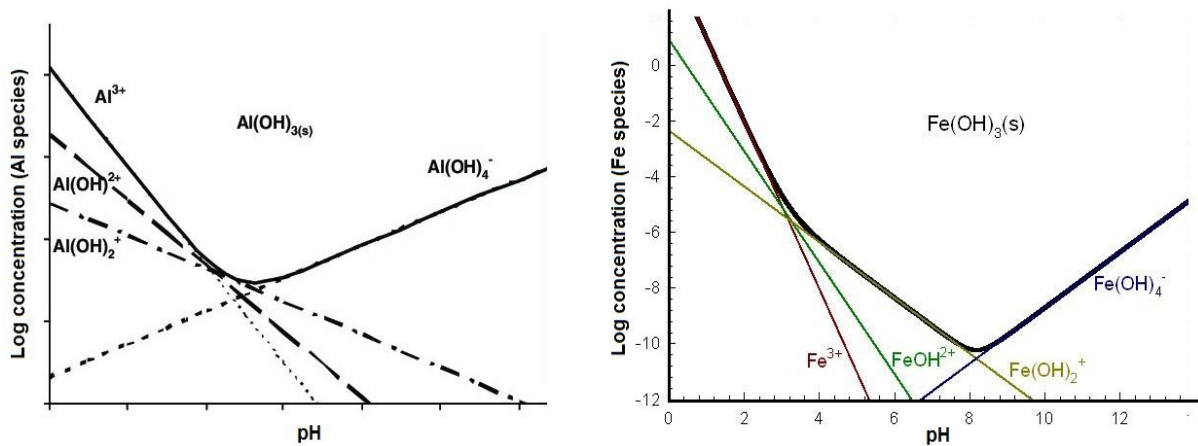


Figure IV.A.3 Diagrammes de solubilité de Fe(III) et Al(III)

Par ailleurs, l'obtention d'un maximum d'élimination, à pH optimal 6,5 avec $AlCl_3$ et 5,5 avec $FeCl_3$, peut être expliqué par l'apparition de la forme floculante $Al(OH)_3/Fe(OH)_3$. Cette forme emprisonne les espèces neutralisées, dans notre cas le Rouge FBB, et donc favorise la formation des gros floccs qui tendent à se précipiter facilement (Achak, 2008).

Dans nos conditions expérimentales, les pH entre 4 - 6 et 4 - 7 semblent donner naissance aux espèces cationiques du fer et d'aluminium, respectivement. Par conséquent, l'accroissement du taux d'élimination du colorant est dû à l'augmentation des interactions de coordination entre le coagulant chargé positivement et les quatre groupes carbonyle et aussi le groupe amino du rouge FBB. Au contraire, au-dessus du pH optimal, on aura les formes chargées négativement, en plus des formes hydroxyde, de fer et d'aluminium. Par suite, la répulsion électrostatique, qui devient dominante, aura lieu conduisant à la diminution de l'élimination du colorant.

Cependant, la présence du « mucilage de la cannelle » semble renforcer les forces attractives entre les groupes $R-COO^-$, caractérisant ce bioflocculant, et les complexes cationiques Fe^{3+} ou Al^{3+} -rouge FBB formés dans le milieu lors de l'étape de coagulation, ce qui favorise la formation puis l'agrégation rapide des floccs volumineux et denses dans le cas de l'augmentation du pH de 4 à 5,5 avec $FeCl_3$ et de 4 à 6,5 avec $AlCl_3$. Au-dessus des valeurs optimales du pH, la diminution de l'efficacité d'élimination du rouge FBB, avec la hausse du pH, devrait principalement être associée à la répulsion entre les groupes $R-COO^-$ du mucilage et les coagulants sous leurs différentes formes anioniques. Ces résultats

sont en parfait accord avec les données de la littérature (Desjardins, 1997 ; Gregory et Duan, 2001)

A.3.3 Effet de la dose du flocculant

La dose du flocculant à appliquer est également un facteur important qui affecte l'élimination des substances nuisibles par le processus de coagulation-floculation. C'est pourquoi, il est systématiquement étudié dans les travaux portant sur ce procédé. Le but étant d'obtenir le rendement optimal lors du traitement et aussi de minimiser le coût de dosage et la formation de boues.

Il convient également de noter que la gamme des concentrations sélectionnées est fortement liée à la quantité de boues toxiques produites, qui devrait être aussi faible que possible.

Afin d'examiner l'impact de la dose du bioflocculant sur la décoloration des solutions du rouge FBB, des expérimentations ont été menées dans les mêmes conditions opératoires précitées, mais avec l'application de quantités croissantes du mucilage de la cannelle (1 à 4 ml/L).

Les résultats obtenus (figure IV.A.4) montrent que :

- ✓ La performance du système FeCl_3 -mucilage est légèrement supérieure à celle de celui utilisant la combinaison AlCl_3 -mucilage. Des performances similaires de FeCl_3 , par rapport à AlCl_3 , ont également été observées, rapportées et discutées dans les sections précédentes,

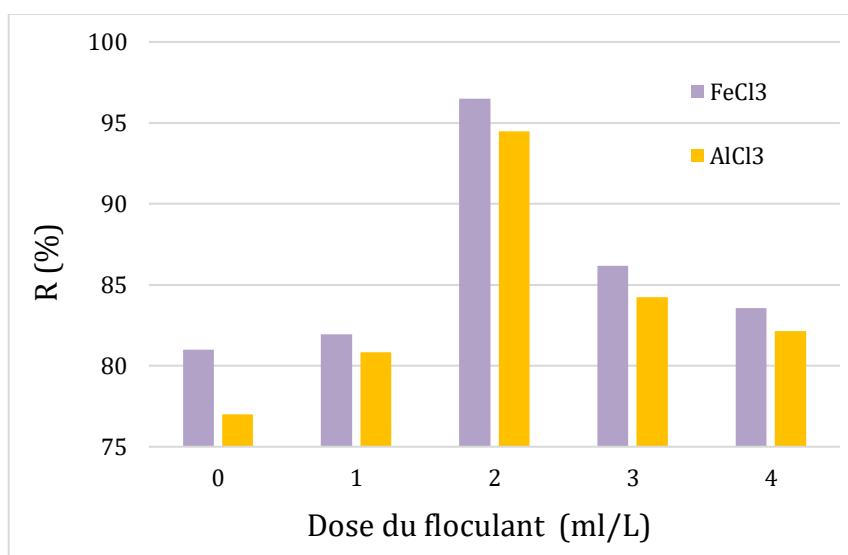


Figure VI.A.4 Effet de la dose du flocculant sur l'élimination du rouge FBB

- ✓ les évolutions du rendement d'élimination du colorant dans les deux cas sont très similaires quelle que soit la dose appliquée. De plus, les rendements d'abattement de la coloration passent par le même maximum correspondant à la dose 2 ml/L en mucilage,
- ✓ l'augmentation de la dose de flocculant de 1 à 2 ml/L conduit à une élévation importante de l'efficacité d'élimination du substrat étudié (de 81 à 94 % avec AlCl_3 et de 82 % à 97 % avec FeCl_3). Cette évolution peut être expliquée par l'augmentation des anions R-COO^- dans le milieu, qui favorisent les interactions avec les complexes Fe^{3+} ou Al^{3+} -rouge FBB formés durant l'étape de coagulation. Ces anions peuvent également s'associer à la suspension d'hydroxyde de fer ou d'aluminium (M(OH)_3 -rouge FBB) pour conduire ainsi à la formation de grands floccs rapidement décantables.
- ✓ l'efficacité du procédé semble diminuer progressivement au-delà de la dose optimale (2 ml/L). Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la répulsion électrostatique entre les anions R-COO^- qui se trouvent en excès dans le milieu, ce qui empêche la formation des floccs.

En se basant sur les données bibliographique, un autre mécanisme concernant l'effet de la dose de flocculant peut aussi expliquer le comportement du biopolymère lors de la décoloration des solutions étudiées. En effet, lorsqu'une de ses molécules entre en contact avec une particule colloïdale, certains de ces groupes s'adsorbent à la surface des particules, laissant le reste de la molécule (la queue) s'étendre librement dans la solution. Si une seconde particule avec certains sites d'adsorption vacants entre en contact avec ces parties libres, une fixation peut se produire. Il se forme ainsi un complexe particule-polymère-particule dans lequel le polymère sert de pont. Si une seconde particule n'est pas disponible, dans le temps les parties libres peuvent éventuellement s'adsorber sur d'autres sites de la particule d'origine, de sorte que le polymère ne sera plus capable de servir de pont.

Il est à noter qu'il existe une relation stœchiométrique directe entre le dosage optimal du polymère et la concentration de colloïdes, et une re-stabilisation peut se produire en raison de tout changement de ce rapport stœchiométrique (Mishra et Bajpai, 2006).

En conclusion, et au vu des résultats de cette partie, nous pouvons confirmer que l'élimination efficace du rouge FBB peut être assurée par l'application de petites quantités

de mucilage. Ce résultat est conforté par ceux d'autres auteurs qui ont travaillé sur d'autres bioflocculants.

A.3.4 Effet du temps de décantation

Une série d'essais ont été réalisés dans le but d'étudier l'effet du temps de décantation sur le traitement de la solution colorée par le nouveau bioflocculant. Le temps de décantation a été varié de 5 à 60 min et le reste des paramètres ont été maintenus constants, à savoir la concentration du colorant (15 mg/L), les doses du coagulant (30 mg/L) et du flocculant (2 ml/L), la vitesse d'agitation rapide (200 tr/min), la vitesse d'agitation lente (45 tr/min) et le pH du milieu (6,0).

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du colorant augmente au fur et à mesure que le temps de décantation augmente (Fig.IV.A.5). Les floccs commencent à se déposer après 5 min, mais aucune élimination significative du colorant n'a été observée lorsque le temps de décantation dépassait 30 min. Après avoir laissé reposer la solution pendant 60 min, les pourcentages d'élimination du rouge FBB atteignent les valeurs 97 % et 95 % lors de l'utilisation de FeCl_3 et AlCl_3 , respectivement.

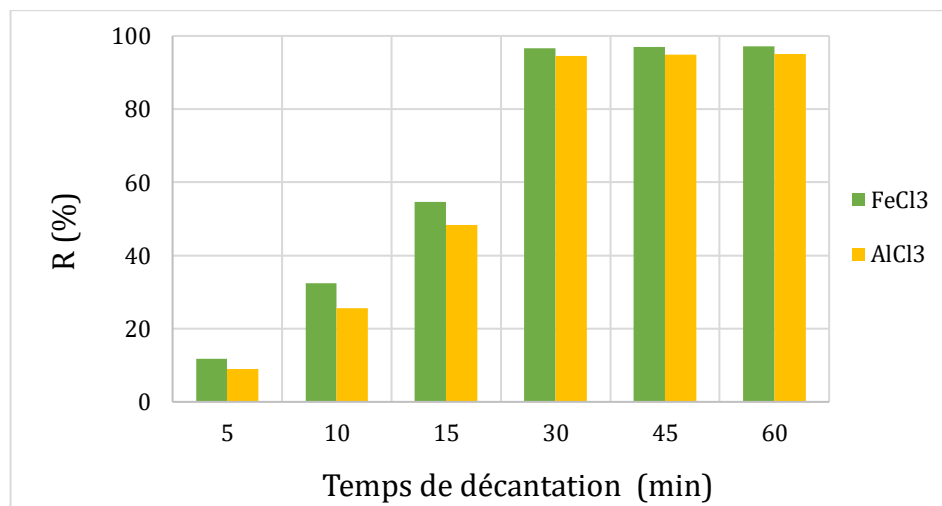


Figure IV.A.5 Effet du temps de décantation sur l'élimination du rouge FBB

A.3.5 Effet de la vitesse d'agitation rapide sur la coagulation

L'étape d'agitation rapide est probablement l'étape la plus importante des processus de coagulation-floculation. Le mélange adéquat est nécessaire pour donner une distribution complète et uniforme du coagulant dans la solution. Dans cette étape, les

réactions de déstabilisation se produisent pour conduire à la formation de particules de floes primaires (flocons) dont les caractéristiques influencent considérablement la cinétique de floculation ultérieure (Ramli et Abdul-Aziz, 2020).

Dans ce contexte, une série de tests a été effectuée avec le chlorure ferrique afin d'étudier l'effet de l'agitation sur les performances de la coagulation. Les expériences ont été réalisées à pH 6,0 en utilisant une concentration du rouge FBB de 15 mg/L, une dose de coagulant de 30 mg/L, une dose de flocculant de 2 ml/L et avec des vitesses d'agitation allant de 100 tr/min à 250 tr/min, le temps de mélange étant fixé à 3 min.

Les résultats de la Fig.IV.A.6 montrent que le taux d'élimination du colorant augmente progressivement avec l'accélération de la vitesse d'agitation jusqu'à 200 tr/min, qui correspond à la valeur maximale du rendement ($R > 96\%$). Au-delà de cette vitesse, le pourcentage d'élimination semble diminuer légèrement, ce qui indique que l'intensité du mélange doit être contrôlée pour éviter la rupture des microflocs (ou flocons) (Ebeling et al. 2003).

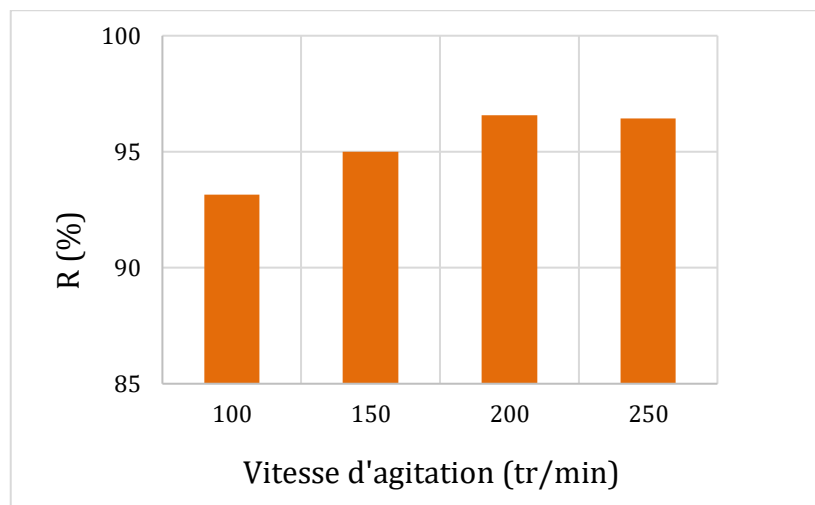


Figure IV.A.6 Effet de la vitesse d'agitation rapide sur la coagulation

A.3.6 Effet de la vitesse d'agitation lente et le temps correspondant sur la floculation

La floculation, comme la coagulation, est une opération importante, qui doit être développée et optimisée pour être rentable. Or, l'un des paramètres clés de cette phase de traitement des eaux est bien la vitesse rapide et le temps d'agitation correspondant. En fait, le temps de floculation est un paramètre qui peut évoluer de la même manière que la

vitesse d'agitation. En pratique, il faut une durée suffisamment importante pour que toutes les particules se rencontrent et puissent s'agglomérer, mais pas trop grande non plus pour éviter le phénomène inverse et la remise en suspension de ces particules.

Dans cette partie de notre travail, des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, en veillant bien sûr à la variation de la vitesse et le temps d'agitation lors de l'étape de floculation (tableau IV.A.1), afin de vérifier l'impact de ces deux paramètres sur les performances du nouveau bioflocculant.

Tableau IV.A.1 Conditions opératoires de l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation lente et le temps correspondant sur la floculation

	Paramètre	Valeur
	pH	6,0
Etape	concentration de colorant	15 mg/L
	dose de chlorure ferrique	30 mg/L
Coagulation	vitesse d'agitation rapide	200 tr/min
	temps d'agitation rapide	3 min
	dose de flocculant (mucilage)	2 ml/L
Floculation	vitesse d'agitation lente	20 à 60 tr/min
	temps d'agitation lente	10 à 60 min.

Les résultats montrent que pour une durée de floculation de 10 min, en augmentant la vitesse d'agitation de 20 tr/min à 45 tr/min, le taux d'élimination du colorant augmente de 71 % à 90 % (Fig.IV.A.7). En revanche, si la durée de floculation est prolongée jusqu'à 15 min, en maintenant cette même gamme de vitesses d'agitation, les taux d'élimination s'élèvent respectivement à 89 % et 97 %.

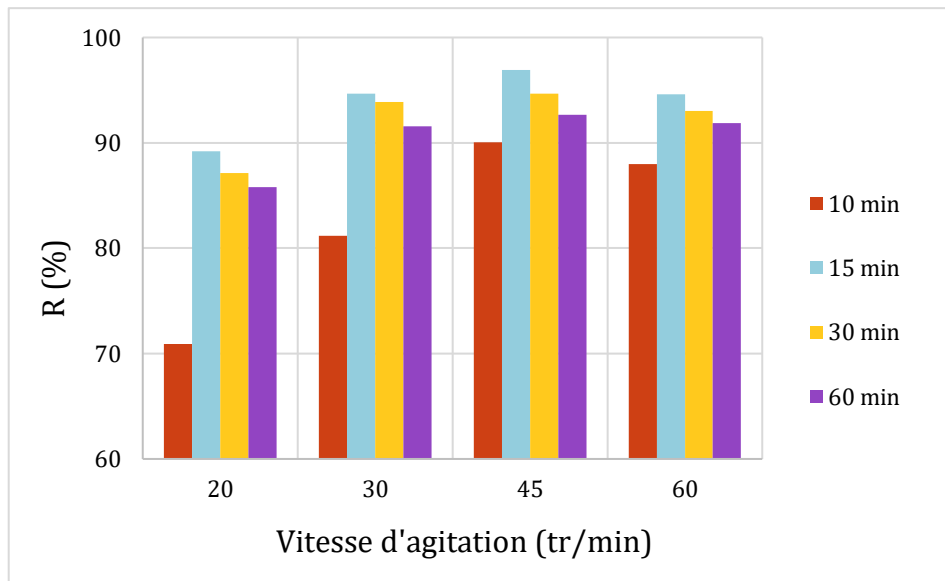


Figure IV.A.7 Effet de l'agitation lente et le temps d'agitation sur le processus de floculation

Il est à noter, par ailleurs, qu'une autre prolongation du temps d'agitation (plus que 15 min) et une élévation de la vitesse d'agitation à plus de 45 tr/min, a eu pour conséquence une légère diminution du taux de décoloration des solutions. Cette évolution peut être expliquée par le fait que dans ces conditions (temps et vitesse élevés), les chaînes floculantes auront tendance à se rompre, en raison des cisaillements mécaniques, limitant ainsi la taille des floes formés. Par conséquent, la sédimentation de ces derniers sera un peu freinée.

A.4 Indice de volume des boues (IVB)

L'indice de volume des boues (IVB) est un indicateur pour la caractérisation des boues décantées (Jami et al. 2018). Il est nécessaire que la boue formée lors du processus de coagulation/floculation soit compacte et moins volumineuse pour réduire les déchets secondaires et le coût d'élimination (Mudenur et al. 2016).

Notons par ailleurs que la mesure de cet indice nécessite le travail avec des concentrations élevées en coagulant, floculant et en substance à éliminer.

Ainsi, l'indice de volume des boues (IVB) a été mesuré pour caractériser la décantabilité des boues produites lors de l'utilisation de coagulant inorganique en combinaison avec le mucilage de la cannelle dans la clarification des solutions du rouge FBB. Pour ce faire, nous avons procédé de façon à avoir différentes doses de coagulant

(FeCl_3 et AlCl_3) : 180 – 240 mg/L. La dose du floculant (mucilage) et la concentration du colorant ont été maintenues constantes à des valeurs égales à 12 ml/L et 300 ppm, respectivement.

Les résultats présentés sur la figure IV.A.8 révèlent une croissance, presque linéaire, de l'indice des boues en fonction de la dose de coagulant. Les variations de IVB obtenues, situées principalement dans l'intervalle [30–52] mL/g pour FeCl_3 et [34–54] mL/g pour AlCl_3 , indiquent la bonne décantabilité des boues produites suite à l'application du processus étudié.

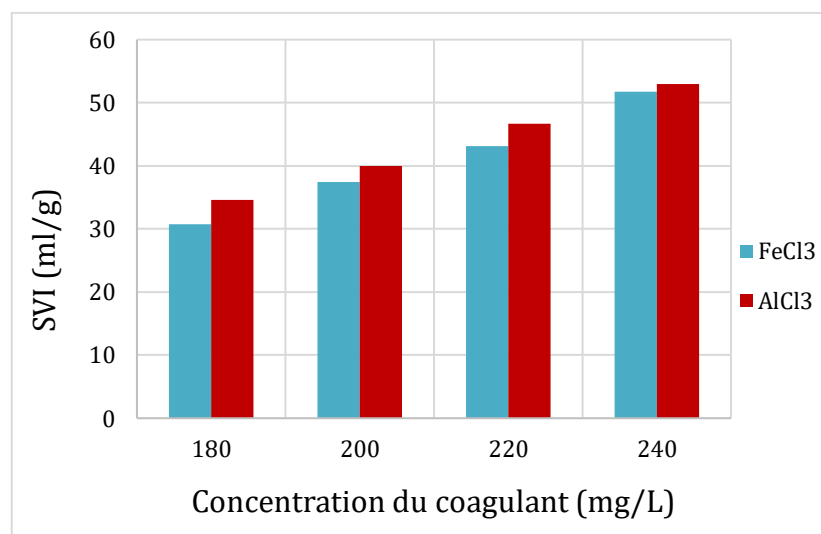


Figure IV.A.8 Effet de la concentration du coagulant sur l'indice de boue (IVB)
[Rouge FBB]= 300 ppm, [Floculant] = 12 ml/L, pH= 6,0

Des résultats similaires ont été observés par Mudenur et al. (2016) lors d'une étude de l'influence de la concentration de *Moringa oleifera* et *Acanthocereus tetragonus*, floculants naturels, sur l'évolution de IVB. Les valeurs obtenues se situaient respectivement dans les plages 32–41 mL/g et 38–48 mL/g. De leur côté, Jami et al. (2018) ont constaté que les valeurs de IVB situées dans l'intervalle de 50 à 150 mL/g correspondaient une bonne sédimentation de boues, mais qu'au-delà de 150 mL/g la sédimentation était médiocre. Par comparaison avec les coagulants inorganiques, tels que les sulfates d'aluminium et le chlorure de polyaluminium, couplés au polyacrylamide cationique (C-PAM), il semble que l'utilisation de ce dernier améliore considérablement

les caractéristiques de décantation ; des boues plus compactes avec des valeurs IVB inférieures à 200 mL/g (Birjandi et al. 2013).

Enfin, nous pouvons conclure que tous ces résultats montrent l'avantage des bio-floculants à produire moins de volume de boues par rapport aux coagulants chimiques conventionnels.

A.5 Etude comparative du potentiel floculant de trois mucilages (la cannelle, graines de lin et graines de psyllium)

En raison de la demande accrue de substances moins coûteuses et plus respectueuses de l'environnement, l'utilisation des mucilages dans le traitement des eaux a considérablement augmenté durant les dernières décennies. Les graines de lin (*Linum usitatissimum L*) constituent une riche source de composés nutritifs et bioactifs et continuent à être largement cultivées pour leur huile et leurs fibres. De plus, elles sont couramment utilisées dans les aliments (Shim et al. 2014). Dans le domaine environnemental, les graines de lin ont été utilisées comme adsorbant (Williams et al. 1998) et comme coagulant pour l'élimination des métaux lourds et des tensioactifs (Mirbahoush et al.2019). D'autre part, le Plantago Psyllium a été utilisé comme floculant pour éliminer les colorants des eaux usées (Mishra et Bajpai, 2005 ; Pal et Meena, 2014). Toutes ces études ont mis en évidence les performances élevées de ces deux mucilages à traiter les eaux polluées par le procédé de coagulation/floculation. Afin de confirmer la capacité de notre biofloculant à éliminer la matière organique, représentée dans cette étude par le colorant rouge FBB, nous avons jugé utile de réaliser une étude comparative entre les performances des trois mucilages. Pour se faire, des expérimentations de coagulation floculation utilisant les sels métalliques et les mucilages de la cannelle, des graines de lin et des graines de psyllium ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats de cette étude comparative sont reportés sur la figure IV.A.9.

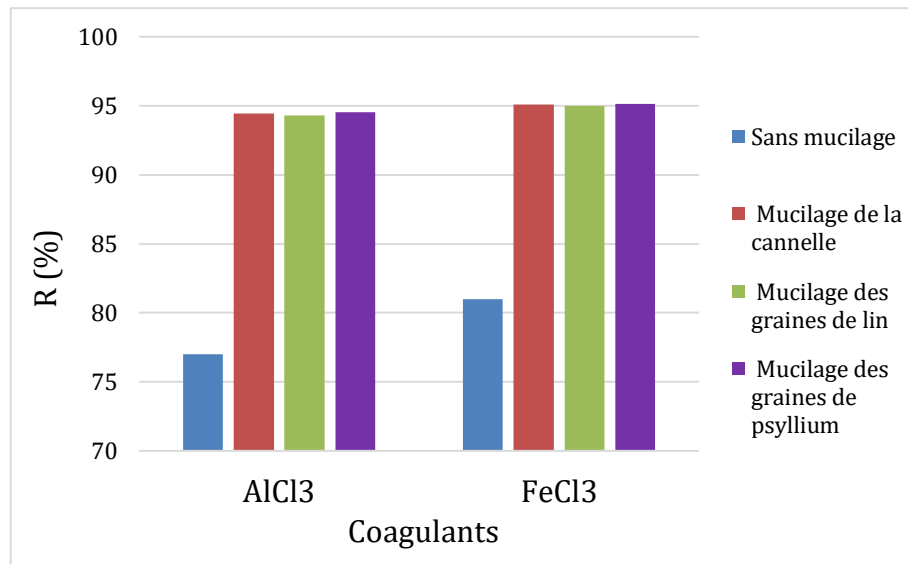


Figure IV.A.9 Comparaison de l'efficacité des trois mucilages (la cannelle, graines de lin et graines de psyllium) à éliminer le rouge FBB

Les histogrammes de cette figure montrent clairement que les trois mucilages présentent:

- une efficacité élevée à éliminer le rouge FBB, soit en combinaison avec FeCl₃ ou AlCl₃ comme coagulants. Dans tous les cas, les rendements de décoloration des solutions dépassent les 94 %,
- le même comportement, du point de vue rendement d'élimination, vis-à-vis du rouge FBB. Dans ce contexte, une analyse statistique utilisant le test ANOVA (Analyse de la variance) à un seul facteur a montré qu'il n'y avait aucune différence significative entre les capacités des trois mucilages ; toutes les valeurs du facteur p étaient supérieures à 0,05 (intervalle de confiance à 95%) (Tableau VI.A.2).

Tableau IV.A.2 Analyse de variance (ANOVA)

Coagulant		Som Carrés (SS)	df	Carré Moy (MS)	F _{cal}	F _{0,05}	p
FeCl₃	Inter- groups	0,095	2	0,047	2,059	5,14	0,209
	Intra- groups	0,139	6	0,023			
	Total	0,233	8				
AlCl₃	Inter- groups	0,027	2	0,013	2,49	5,14	0,163
	Intra- groups	0,032	6	0,005			
	Total	0,059	8				

A.6 Conclusion:

Cette deuxième partie de notre travail concerne l'étude de la performance du mucilage de la cannelle, en combinaison avec les sels métalliques, dans l'élimination du rouge FBB en solution aqueuse. Afin de déterminer les conditions favorables à une élimination maximale du colorant, différents paramètres ont été étudiés.

L'ensemble des résultats obtenus met en évidence les caractéristiques du mucilage en termes d'activité de floculation et montre indéniablement que le couple FeCl_3 (ou AlCl_3)/mucilage est particulièrement efficace pour la clarification des solutions étudiées.

A partir des résultats et discussions de l'étude paramétrique, nous avons pu conclure que :

- l'optimum de la dose de coagulant (FeCl_3 ou AlCl_3) était de 30 mg.L^{-1} , conduisant à un taux d'élimination de 97 % avec le premier couple et 95 % avec le deuxième. La connaissance de cette limite peut éviter la saturation de la solution, ou de l'eau, traitée en Fer(III) (Al(III)) et donc l'apparition de fer (aluminium) dissous,
- l'élimination maximale du colorant par coagulation/floculation est obtenue dans la zone de pH 5 à 6 avec le coagulant ferrique et 6 à 7 avec AlCl_3 . En fait, il n'est pas facile de déterminer la valeur optimale de pH pour les procédés de coagulation et floculation, sachant qu'ils comprennent différents phénomènes dans différentes gammes de pH. Le mieux à faire était de trouver un compromis entre pH de coagulation (légèrement acide) et pH de floculation (neutre). C'est pourquoi, nous avons opté pour le pH 6 dans le reste de notre travail,
- l'étape de floculation a nécessité l'utilisation d'une dose de 2 ml/L du nouveau biofloculant pour retrouver une eau de qualité optimale,
- 30 minutes semblent être un temps adéquat pour avoir une décantation efficace,
- la pratique a consisté à mettre en œuvre deux séquences d'agitation avec des temps différents : une rapide (200 tr/min durant 3 min) qui a favorisé le mélange du sel métallique et le colorant (phase de coagulation) et une lente (45 tr/min pendant 15 min) qui a favorisé la formation des flocons puis leur agrégation sous forme de flocs suite à l'introduction du mucilage de la cannelle (phase de floculation).

Par ailleurs, le mode d'action du mucilage en combinaison avec les sels métalliques fait intervenir des processus d'adsorption et d'interaction de coordination (complexation).

Ces deux mécanismes, distincts et dépendants fortement du pH du milieu, peuvent se conjuguer pour conduire à la clarification des solutions.

Le calcul de l'indice de volume des boues a également permis de montrer que le mucilage de la cannelle conduit à des boues qui sédimentent plutôt facilement (IBV = 30 à 54 ml/g). Enfin, ce nouveau biofloculant a montré des performances identiques à celles des mucilages de graines de lin et de Psyllium, connus pour leur grand pouvoir floculant.

Etude de l'efficacité du système argile sodique-mucilage de la cannelle à éliminer le colorant basique « bleu de Méthylène »

B.1 Introduction

Durant ces dernières années, l'intérêt de l'utilisation de minéraux argileux, tels que la bentonite, la kaolinite et la diatomite, dans le traitement de l'eau et des eaux usées, en particulier l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques, n'a cessé de croître (Syafalni, 2013). En plus d'être utilisées comme adsorbant, les argiles naturelles ont été aussi utilisées comme adjuvants pour améliorer les performances de sédimentation lors de l'utilisation de coagulants à base de sels métalliques (Jiang et al. 2004).

En même temps, et comme nous l'avons signalé dans les rappels bibliographiques du chapitre I, l'emploi de polyélectrolytes s'est aussi progressivement imposé, notamment les polyélectrolytes naturels, en raison de leur innocuité. En effet, ces biofloculants semblent ne présenter aucun risque avéré sur l'environnement et la santé humaine (De Souza et al. 2016).

Nous avons également établi à travers les résultats de la partie A de ce chapitre que le mucilage de la cannelle (polyélectrolyte naturel) est doté d'une activité floculante importante lors de son utilisation en combinaison avec les coagulants de nature minérale (FeCl_3 et AlCl_3).

Par ailleurs, peu de données existent actuellement sur les capacités et le comportement de la combinaison minéraux argileux (brutes ou modifiés)/ biofloculants vis-à-vis des substances organiques. Il serait donc fort intéressant d'appréhender les processus de réduction de ces polluants afin d'évaluer correctement les performances de ces coagulants-floculants.

Le but de cette partie consiste donc à étudier la pertinence de l'utilisation combinée de l'argile modifiée et le mucilage de la cannelle (polyélectrolyte naturel) dans l'élimination du bleu de méthylène (BM) de la solution aqueuse. Le BM a été sélectionné car c'est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, de la laine et de la soie (Fil et al. 2012). Il est toxique (Senthilkumaar et al. 2005) et résiste à la biodégradation (Eren et al. 2008). Nous avons aussi utilisé le BM, plutôt que le rouge FBB,

afin d'élargir la gamme des colorants étudiés mais surtout pour une meilleur évaluation de l'activité floculante du mucilage de la cannelle.

B.2 Tests préliminaires

Nous avons d'emblée examiné la différence de capacité de coagulation entre l'argile et l'argile sodique. Les tests préliminaires ont permis de constater que l'efficacité de l'argile modifiée était plus élevée que celle de l'argile brute.

L'étape suivante a consisté à étudier la décoloration des solutions de BM par le système argile sodique/mucilage de la cannelle.

B.3 Effet de quelques paramètres opératoires

Différents facteurs susceptibles d'influencer la réaction ont été examinés : la dureté de l'eau, le pH, la concentration du colorant, le temps de mélange rapide et le temps de sédimentation.

Cette étude paramétrique a permis l'optimisation du traitement appliqué.

B.3.1 La dureté de l'eau

L'effet de la dureté de l'eau sur le pourcentage d'élimination de BM a été réalisé sur six échantillons d'eau (Wat) à différentes duretés : Wat 1 (0 °F), Wat 2 (4 °F), Wat 3 (8 °F) Wat 4 (16 °F), Wat 5 (27 °F) et Wat 6 (32 °F). Toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (concentration de BM 3 mg/L, suspension argile (brute ou sodique) 2 ml/L, dose de floculant 2 ml/L, pH 7,0 et T ° 20 ± 1 °C).

On constate, à partir des courbes de la figure IV.B.1, que le système argile brute/mucilage a conduit à une élimination d'environ 25 % de MB dans la solution Wat 1 (0 °F). Cependant, pour le même échantillon d'eau (Wat 1), la combinaison argile modifiée/mucilage démontre une performance un peu plus élevée en terme d'efficacité d'élimination (35,50 %), bien que les surfaces spécifiques des deux argiles, presque égales, soient également faibles (47,17 m²/g et 47,68 m²/g).

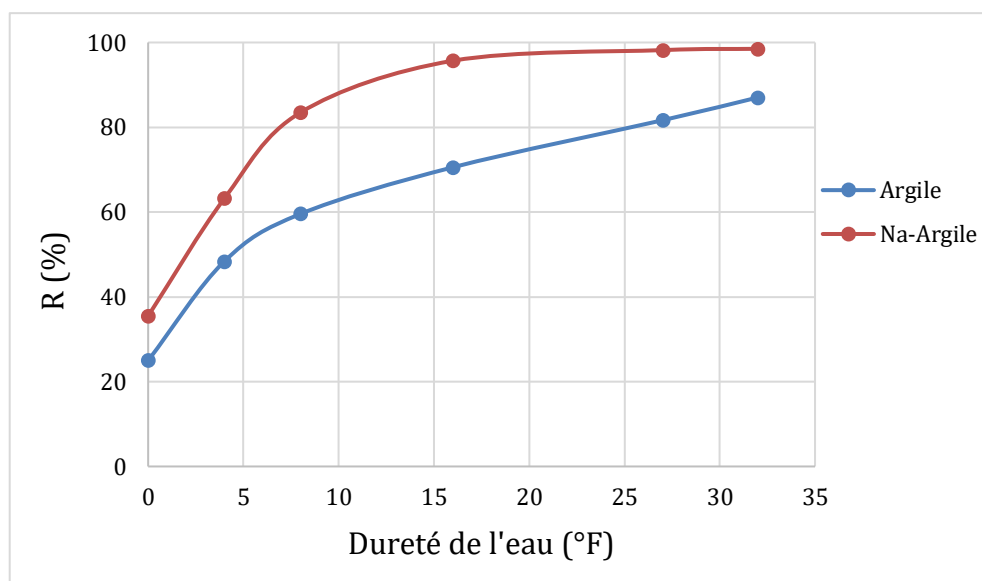


Figure IV.B.1 Effet de la dureté de l'eau sur l'efficacité du traitement par coagulation-floculation

Cette différence de réactivité est perçue lors de l'étape de coagulation et elle est certainement due aux atomes de sodium présents à la surface de l'argile modifiée.

La faible rétention des molécules de BM sur la surface du support peut être expliquée par les interactions répulsives entre le colorant chargé positivement et l'argile.

En effet, il est bien admis que la distribution des molécules de colorant dépend de la surface disponible qui, à son tour, dépend de trois facteurs : la taille des particules, le type de cation échangeable et le gonflement de l'argile (Cenens et al. 1988).

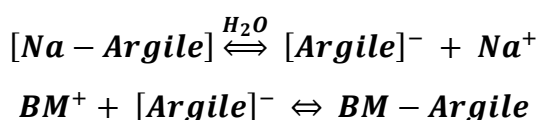
Dans notre cas, les résultats obtenus avec l'argile modifiée suggèrent que le processus de coagulation est géré par un mécanisme d'échange cationique entre les molécules du colorant et les ions sodium.

En ce qui concerne l'argile brute, les données de la littérature signalent que ce support contient, le plus souvent, des particules élémentaires appelées minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, l'adsorption, l'échange cationique etc.

La dispersion de l'argile est contrôlée par les forces attractives et répulsives dans la double couche électrique à la surface des colloïdes chargés. L'équilibre entre ces forces est déterminé par des facteurs tels que le cation échangeable et la force ionique de la solution (Chorom et Rengasamy, 1995). Donc, lorsqu'une suspension d'argile est ajoutée

à la solution de MB, les molécules de colorant s'adsorbent facilement sur les particules d'argile. Cette adsorption, même fiable, se produit initialement sur les surfaces externes de l'argile de sorte que la concentration locale du colorant dans cette zone augmente, provoquant la formation d'agrégats argile-MB (Neumann et al. 2002).

Par ailleurs, lorsque l'argile traitée est placée dans l'eau, les cations échangeables, tels que les ions sodium, diffusent loin de la surface solide, laissant la surface de l'argile avec des charges négatives. La présence de ces charges négatives a tendance à attirer les ions cationiques du colorant (Hu, 2006). Par conséquent, une attraction électrostatique entre le site d'adsorption chargé négativement et le colorant chargé positivement se développe, entraînant l'adsorption d'un plus grand nombre de colorants cationiques.



Pour les autres échantillons d'eau (Wat 2-Wat 6), les résultats tels que représentés sur la figure IV.C.1 montrent que l'augmentation de la concentration des sels cationiques conduit à une augmentation du pourcentage d'élimination, que ce soit avec l'argile traitée ou non traitée. La présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} (les principaux cations responsables de la dureté permanente de l'eau) dans la solution favorise leur adsorption sur la surface chargée de l'argile par attraction électrostatique, qui provoque la compression de la double couche électrique, et entraîne la diminution de la force de répulsion entre les particules d'argile (Zhou, et al 2011). Les petits agrégats ainsi obtenus, faciliteront par la suite le rôle du biofloculant à générer les floccs volumineux facilement décantables. Ainsi, le pourcentage d'élimination du colorant s'élève de 25 % à 87 % avec l'augmentation de la dureté de l'eau de 0 °F (Wat 1) à 32 °F (Wat 6).

Le processus de coagulation-floculation est fortement accentué avec le système Na-argile/mucilage. En effet, le pourcentage d'élimination du colorant dépasse les 35 % et 98 %, respectivement pour les mêmes échantillons d'eau. La présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} dans la suspension Na-argile favorise d'avantage le réarrangement des particules d'argile piégeant les molécules de colorant, adsorbées sur les surfaces externes, dans les espaces internes nouvellement formés, ce qui provoque la hausse du pourcentage d'élimination du colorant après l'ajout du mucilage.

B.3.2 Le pH initial

Les tests de coagulation-floculation, réalisés dans cette partie, ont été effectués avec les solutions Wat 6 (32 °F) et l'application du système Na-argile/mucilage de la cannelle étant donné que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'eau de dureté élevée et cette combinaison. Afin d'étudier l'influence du pH sur l'élimination de BM par le système Na-argile/mucilage de la cannelle, les expériences ont été réalisées sur une gamme de pH de 2,0 à 9,0. Les doses de coagulant et de floculant ont été fixées à 2 ml/L et la concentration de colorant était de 3,0 mg /L.

Les résultats illustrés sur la figure IV.B.2 montrent clairement l'efficacité élevée du système Na-argile/mucilage à éliminer le BM sur toute la gamme étudiée de pH ($R\% > 98$ %). Cependant, l'élimination presque totale (99.93 %) a été enregistrée dans les milieux très acides ($\text{pH} < 4$).

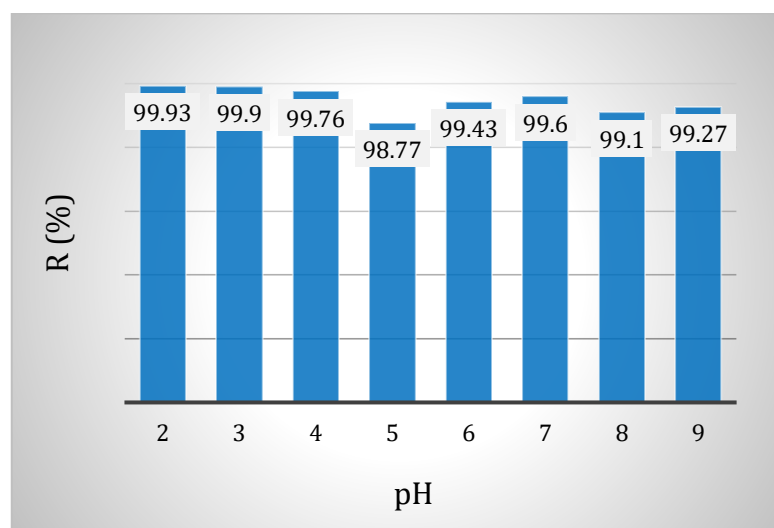


Figure IV.B.2 Effet du pH sur l'élimination de BM par le système Na-argile/mucilage de la cannelle

Par comparaison avec les données de la littérature, ces résultats sont en bon accord avec les travaux de nombreux chercheurs. A titre d'exemple, Ramakrishna et Viraraghavan (1997) ont mentionné que la bentonite présentait des taux d'élimination élevés pour le bromure de méthyle qui dépassaient 90% pour toutes les valeurs de pH et que l'élimination maximale (> 99,9%) a été obtenue à pH 2.

Mécanisme :

A pH acide, il y a une substitution de Na^+ par H^+ , ceci a deux effets : l'un est d'augmenter la concentration de Na^+ dans la solution et donc d'augmenter la conductivité électrique de la suspension, et l'autre consiste à augmenter la concentration de H^+ à la surface (Chorom et Rengasamy, 1995). Il est à rappeler dans ce cas que les solutions sont aussi riches en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} .

En revanche, à des pH élevés, les ions OH^- interagissent avec les bordures des particules d'argile les rendant neutres ou chargés négativement ce qui favorise l'adsorption de BM (Chorom et Rengasamy, 1995).

Les ions OH^- peuvent également réagir avec les cations présents dans le milieu, notamment Ca^{2+} et Mg^{2+} , pour conduire à la formation des formes hydroxydes, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en particulier. La suspension constituée par ces hydroxydes sera donc un deuxième support, en plus des particules argileuses, sur lequel le BM va s'adsorber.

Les résultats de cette étude nous permettent d'affirmer que le pH n'a pratiquement aucune influence significative sur la disparition de BM.

Un résultat similaire a été observé par Eren et al. (2008) lors d'une étude de l'influence de l'acidité du milieu sur l'élimination d'un colorant basique par la bentonite. Ces auteurs en avaient conclu que la réaction est contrôlée par un mécanisme d'adsorption indépendant du pH. Le processus d'adsorption est géré par *i)* un échange d'ions libérant des cations échangeables dans l'intercalaire et sur les surfaces du plan basal et *ii)* via des interactions non coulombiennes entre un cation adsorbé et un site neutralisé.

B.3.3 La concentration du bleu de méthylène

Afin d'examiner l'effet de l'intensité de coloration de la solution sur les performances de la combinaison Na-argile/mucilage de la cannelle, une série de tests a été réalisée à pH 7,16 (pH de Wat 6) en utilisant une dose constante de coagulant et de flocculant (2 ml/L) et en variant la concentration de BM de 3,0 à 15,0 mg/L. Les taux de disparition obtenus dans ces conditions sont représentés sur la figure IV.B.3.

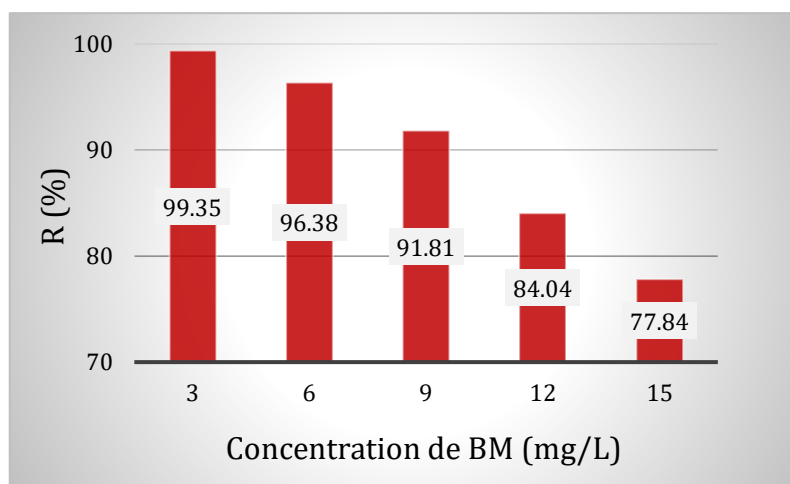


Figure IV.B.3 Effet de la concentration de BM sur l'efficacité du traitement

Comme il apparaît sur cette figure, le pourcentage d'élimination de BM dépend fortement de sa concentration initiale ; il décroît régulièrement avec l'intensité de la coloration de la solution. Le maximum d'élimination (> 99 %) a été observé avec la teneur la plus faible (3 mg/L). Ceci peut être expliqué par le fait qu'une quantité donnée de Na-argile a la capacité d'adsorber/ou d'échanger une quantité bien fixe de molécules du colorant à cause des sites accessibles et des ions échangeables.

B.3.4 Le temps de mélange rapide

Le mélange rapide vise à disperser le coagulant dans la solution pour favoriser la floculation ultérieure des particules en suspension. Théoriquement, cette étape a une forte influence sur l'efficacité globale du traitement. En effet, le mélange excessif n'affecte pas la coagulation, mais un mélange insuffisant laisse cette étape incomplète. Afin d'étudier l'effet du temps de mélange rapide sur l'élimination de MB, les expériences de coagulation-floculation ont été réalisées à pH constant (7,16) dans les conditions suivantes : concentration de BM 6,0 mg/L, dose de la suspension Na-argile 2 ml/L, dose du floculant (mucilage) 2 ml/L, vitesse de mélange rapide 200 tr/min. Le temps de mélange rapide, paramètre variable, a été modifié à cinq reprises (15 s, 30 s, 60 s, 180 s et 300 s).

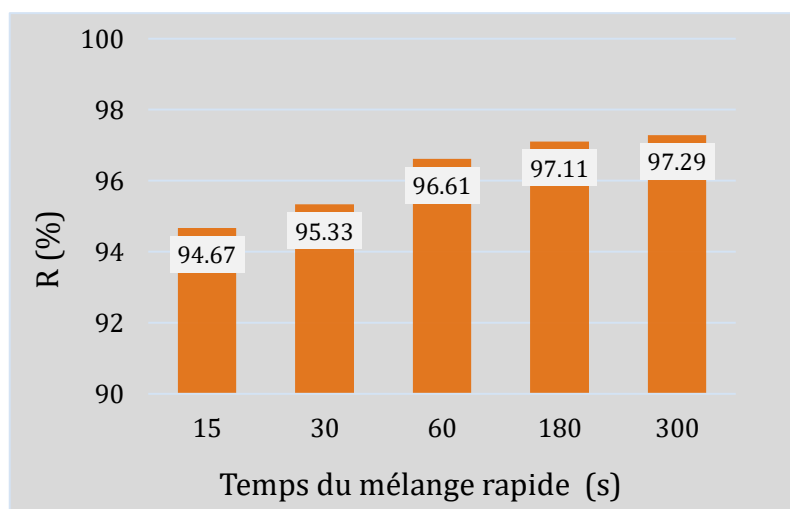


Figure IV.B.4 Effet du temps de mélange rapide sur l'élimination de MB

D'après les résultats obtenus, figures IV.b.4, on peut constater que :

- ✓ Le taux d'abattement de la couleur a tendance à croître avec le temps de mélange puis à se stabiliser à partir de 3 minutes. Après ce temps, il y a très peu de changement dans le pourcentage d'élimination,
- ✓ un mélange de 15 secondes était suffisant pour éliminer plus de 94% de MB de la solution. Ce temps était donc suffisant pour que les interactions colorant/Na-argile puis colorant/Na-argile/mucilage aient eu lieu, ce qui a entraîné la formation rapide des floccs.

B.3.5 Le temps de sédimentation

La vitesse de sédimentation des floccs formés lors de la coagulation-floculation est importante puisqu'elle influence l'efficacité et le coût global du procédé (Aguilar et al., 2005). En pratique, on parle le plus souvent de vitesse de sédimentation, alors qu'au niveau des laboratoires de recherche c'est plutôt le temps de sédimentation qui est le plus étudié.

Dans ce travail, l'effet du temps de sédimentation sur l'élimination de BM par le système Na-argile/mucilage (ou polyacrylamide) a été également examiné. Les vitesses et durées du mélange au cours du traitement étaient fixées à 200 tr/min (vitesse rapide) pendant 1 min et 45 tr/min (vitesse lente) pendant 15 min. La concentration du colorant a été fixée à 6,0 mg/L, la dose du Na-argile à 2 ml/L, la dose du flocculant (naturel ou synthétique) à 2 ml/L, le pH initial à 7,16 et la température à 20 °C (température

ambiante). Les particules solides entraînées, avant et après la floculation, en mouvement par la turbulence de l'eau ont été éliminées naturellement grâce à la sédimentation qui a duré 5 à 90 min.

La première série d'expériences a été réalisée sans flocculant pour voir la capacité d'élimination de MB par l'argile modifiée seule, alors que la deuxième série était réalisée en combinaison avec un flocculant naturel (mucilage de la cannelle) et un autre synthétique (polyacrylamide). L'objectif de l'utilisation de ce dernier a eu pour objectif de comparer les performances des deux flocculants.

La figure IV.B.5 indique que sans flocculant la suspension d'argile sodique était capable d'éliminer environ 38 % de MB durant les 5 premières minutes de décantation. Une augmentation du temps de sédimentation de 5 à 90 minutes abouti à une élévation progressive de l'élimination de MB de 38,12 % à 73,44 %. Lors de la sédimentation, les particules avec une densité supérieure à l'eau, vont avoir tendance à s'accumuler au fond sous l'effet de la pesanteur. Puisque la vitesse de chute d'une particule est proportionnelle à son diamètre et à sa forme (Quispe et al. 2000), les particules avec une taille importante auront tendance à décanter plus rapidement que les petites particules.

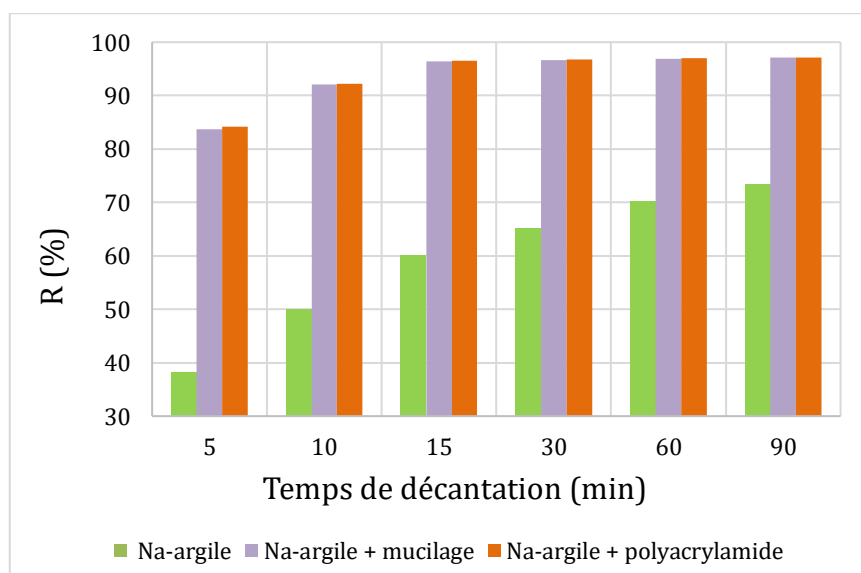


Figure IV.B.5 Effet du temps de sédimentation

Cette étape nous a donc permis de délimiter le rôle de l'argile sodique seule, qui était important, dans l'élimination du colorant étudié par adsorption.

Les résultats de la figure IV.B.5 montrent également que l'ajout de flocculant (mucilage ou polyacrylamide) entraîne une réduction de la coloration des solutions qui dépasse 83 % après 5 min de décantation et qui augmente à 96% après 15 min (pour les deux flocculants).

On remarque que la décantation des floccs commence après 5 min, mais après 15 min aucune variation significative du taux d'abattement n'a été observée.

Il convient de signaler, par ailleurs, que le mucilage de la cannelle présente une activité flocculante quasi-identique à celle du polyacrylamide vis-à-vis de BM quel que soit le temps de décantation. Ceci vient donc confirmer les résultats de la partie A de ce chapitre.

Enfin, du point de vue mécanisme réactionnel et comme il a été signalé précédemment, l'ajout du flocculant favorise l'agrégation des floccs formés par Na-argile, et un tel processus est nécessaire pour améliorer la densité des floccs, et donc augmenter de manière significative la vitesse de sédimentation des floccs (Wong et al. 2007). En effet, les molécules des polymères (mucilage de la cannelle ou polyacrylamide), avec de longues chaînes, contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de leurs extrémités, alors que d'autres sites sont libres pour adsorber d'autres particules. Dans ce cas, le phénomène est décrit par la formation des ponts entre les particules colloïdales par l'intermédiaire des molécules de ces polymères (pontage). Cependant, le mécanisme par balayage ou les deux simultanément sont également possibles. D'après Benefield et al. (1982), la fixation des polymères sur les particules solides (floccs) peut résulter d'une attraction coulombienne, des liaisons d'hydrogène, des forces de Van der Waals ou d'échanges d'ions.

B.4 Conclusion

Les résultats obtenus dans la deuxième partie de ce chapitre ont permis de démontrer et de confirmer l'activité flocculante du mucilage de la cannelle.

Ce biopolymère est plus efficace en présence de l'argile locale modifiée, utilisée comme coagulant naturel, plutôt qu'avec l'argile brute, ce qui a été attribué à la présence des atomes de sodium qui facilitent le processus d'échange cationique.

La performance de ce nouveau flocculant est fortement marquée par la force ionique ou bien encore la dureté de l'eau étudiée (présence de Ca^{2+} et Mg^{2+}) ; les meilleurs taux de

réduction de la couleur des solutions (presque 100%) ont été enregistrés avec des duretés supérieures à 15 °F.

Cependant, les milieux aquatiques très colorés semblent inhiber l'efficacité du procédé de coagulation-floculation. Dans ce cas, le rapport concentration du colorant/dose de coagulant doit être bien déterminé.

Un mélange vigoureux et de courte durée (60 secondes) était suffisant pour disperser de façon uniforme le coagulant. Ceci a eu pour conséquence une élimination maximale du polluant examiné (> 96 %). De même, un temps de 15 minutes semble être suffisant pour une meilleure décantation des floccs formés.

Le mucilage de la cannelle a présenté des performances d'abattement de la coloration des solutions de BM identiques à celles du flocculant synthétique (le polyacrylamide), avec l'avantage de ne pas être influencé par le pH dans l'intervalle [2 - 9].

En ce qui concerne le mécanisme d'action de ce nouveau bioflocculant, sa structure chimique en tant que polymère naturel oriente plus vers un mécanisme par « pontage ».

En conclusion, ces résultats confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation du mucilage de la cannelle en combinaison avec l'argile modifiée dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Etude de l'activité des coagulants inorganiques synthétiques PFS(A), PFS(B) et PFMS(B) : Clarification des solutions du Rouge Congo**IV.C.1 Introduction**

Durant la dernière décennie, les coagulants polymères inorganiques (IPC) se sont très rapidement développés et se sont montrés très efficaces dans le domaine du traitement des eaux.

Ces polymères sont dotés de nombreuses propriétés remarquables. En plus d'avoir une densité de charge positive plus élevée et une forte capacité à lier les agrégats, par rapport aux coagulants inorganiques classiques, ces macromolécules sont temporairement réfractaires à l'hydrolyse avant l'adsorption sur les surfaces des particules en suspension. Ces propriétés particulières leur confèrent donc un comportement supérieur en matière de coagulation et de floculation.

Par ailleurs, l'intérêt pour les coagulants (IPC) à base de fer a augmenté ces dernières années, par rapport aux produits similaires à base d'aluminium, en raison de plusieurs autres avantages : coûts réduits, grande efficacité lors de l'élimination du phosphore et d'arsenic, meilleure sédimentation, toxicité plus faible surtout en ce qui concerne la production d'eau potable.

Le sulfate polyferrique (PFS) en est un exemple que plusieurs chercheurs ont prouvé l'efficacité vis-à-vis de l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biochimique en oxygène (DBO), des métaux lourds, de la turbidité et de la couleur, comparativement aux coagulants conventionnels.

Le PFS a également montré d'autres avantages : applicable dans une large gamme de pH, formation de gros floccs de haute densité, ce qui favorise leur sédimentation rapide. Il joue un rôle efficace à basse température et à faible turbidité. C'est la raison pour laquelle il est largement utilisé dans le traitement des eaux usées industrielles et urbaines (Liu, et al. 2013a). En outre, certaines études de toxicité préliminaires ont également suggéré son emploi dans la production d'eau potable vu qu'il est sans danger pour l'être humain (Hendrich et al. 2001).

Les performances de PFS peuvent encore être améliorées en ajoutant des composants supplémentaires tels que l'aluminium, le silicate, le zinc, le magnésium, etc... pour produire du PFS modifié par des cations inorganiques (Zhu et al. 2012 ; Song et Ren, 2008 ; Wei et al. 2016 ; Wei et al. 2010). Parmi ces entités, le magnésium provenant de diverses sources, a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, dans le but de son utilisation comme coagulant dans le traitement des eaux usées industrielles (Semerjian et Ayoub. 2003).

➤ L'objectif principal de cette partie de notre étude est d'évaluer les possibilités d'utilisation du nouveau coagulant PFS(B) dans le traitement de l'eau, notamment la réduction de la couleur, en comparaison avec deux autres coagulants PFS(A) et PFMS(B). Il convient de rappeler que le PFS utilisé est synthétisé selon deux méthodes différentes : la première (conventionnelle) a été effectuée à chaud et a conduit au polymère inorganique PFS(A), alors que la deuxième (nouvelle) a été réalisée à température ambiante et a donné le coagulant désigné par PFS(B). En utilisant le même procédé, le coagulant composite sulfate de magnésium polyferrique PFMS(B) a été obtenu par incorporation du sulfate de magnésium à la préparation de PFS(B).

IV.C.2 Influence des paramètres de la coagulation

Étant donné la multitude des facteurs pouvant influencer l'élimination du colorant par les différents coagulants synthétisés, PFS(A), PFS(B) et PFMS(B), nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de trois paramètres essentiels afin de déterminer leurs influences sur le processus de coagulation. Ces paramètres sont la dose du coagulant, le pH et le temps de sédimentation.

IV.C.2.1 Effet de la dose du coagulant

L'effet de la dose du coagulant sur le pourcentage d'élimination du colorant a été entrepris en utilisant des concentrations de 0,1 à 3 ml/L, tout en maintenant les autres conditions opératoires constantes (concentration de RC 15 mg/L, pH 6,0, température $20 \pm 0,2$).

L'évolution des efficacités obtenues en fonction de la teneur en coagulants est représentée dans la Figure IV.C.1.

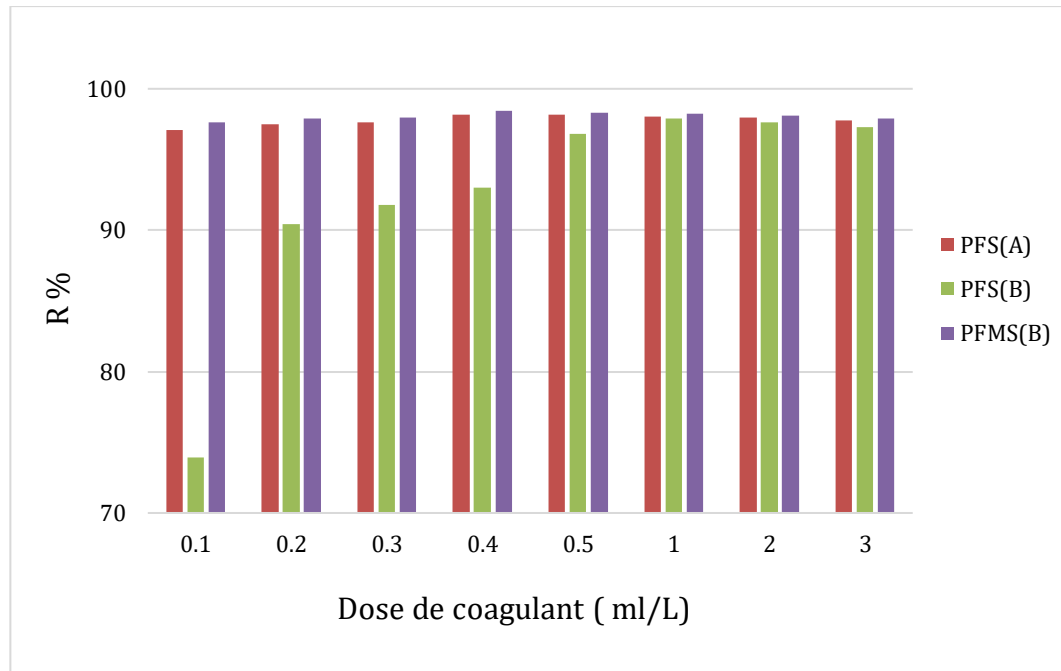


Figure IV.C.1 Effet de la dose de coagulant sur le taux d'élimination du RC

Cette figure montre que la performance de PFS(B) dans la plage 0,1 à 1 ml/L augmente rapidement avec l'accroissement de la dose du coagulant. Le pourcentage d'élimination passe d'environ 74 % à 98 %.

Dans notre cas, il n'y a pas de particules colloïdales mais une solution colorée homogène. Le mécanisme de coagulation, n'étant pas une neutralisation de charge, peut donc être expliqué par des interactions électrostatiques, ou complexation, entre les molécules du rouge Congo et le PFS(B).

Le sulfate polyferrique PFS contient des ions complexes polynucléaires, tels que $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, formés par des ponts O-H et un grand nombre de composés macromoléculaires inorganiques (Zouboulis et al. 2008) en plus des liaisons -Fe-O-Fe, et -Fe-O-H (voir § III.5.3, chapitre II).

En raison de la présence d'espèces polymériques, les PFS sont donc dotés d'une charge cationique élevée qui contribue fortement dans le processus de neutralisation de charge dans le cas de la présence de particules colloïdales (Zouboulis et al. 2008 ; Liao et al.2017). Cette charge cationique peut aussi renforcer le pouvoir d'interaction électrostatique, ou de complexation, avec les molécules organiques neutres ou anioniques dans les milieux aqueux homogènes, comme c'est le cas ici. En effet, les groupements sulfoniques de RC étant chargés négativement à pH = 6, le contact avec l'un des trois polymères ferrique conduit spontanément, sous l'effet des interactions électrostatiques, à la formation de

complexes RC-PFS. Par la suite, leur agrégation entraîne la formation de gros flocons puis leur décantation (schéma 1). Ce mécanisme est aussi valable pour le polymère PFSM(B). Il est à noter par ailleurs que la formation de liaisons hydrogène n'est pas à écarter.

En général, les coagulants chimiques peuvent déstabiliser les particules colloïdales par quatre mécanismes différents : compression double couche, neutralisation de charge, piégeage dans un précipité et pontage intraparticulaire (Shi et al. 2011). Lorsque la dose du coagulant est augmentée, les particules chargées négativement sont progressivement neutralisées. Cette neutralisation de charge entraîne une réduction ou une élimination de la répulsion électrique entre les particules (AWWA Staff, 2011). Lors de la déstabilisation, les particules commencent à s'agréger sous forme de flocons puis se développer rapidement en flocons plus volumineux, facilement décantables.

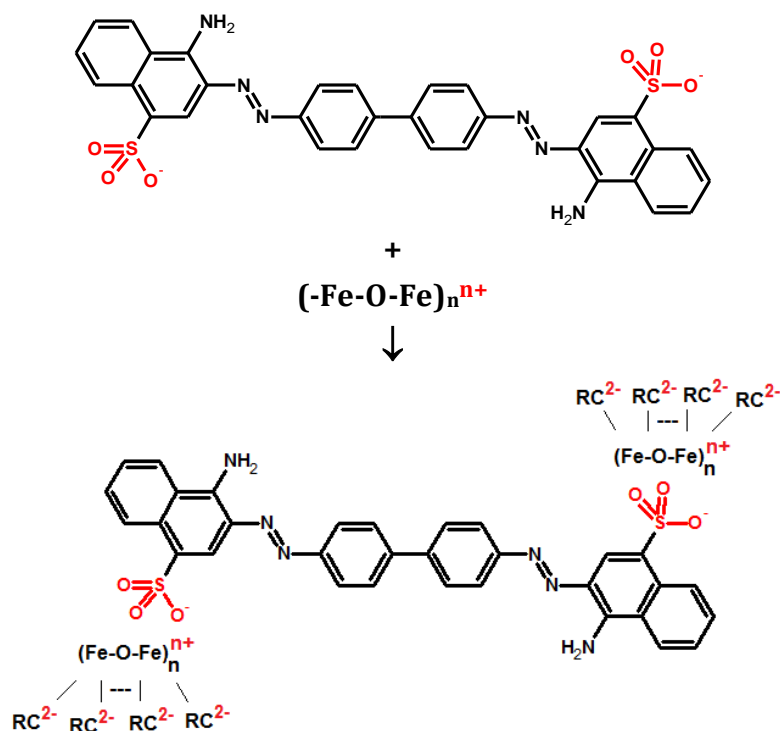


Schéma 1 : Mécanisme proposé pour la coagulation du rouge Congo par les PFS

Au-delà de 1 ml/L, on n'observe aucun changement significatif puisque le pourcentage d'élimination reste presque inchangé, mais avec des doses supérieures à 3 ml/L le pourcentage d'élimination diminue légèrement en raison des interactions répulsives entre les molécules de coagulant en excès (Wei et al. 2016).

Une comparaison de l'efficacité des deux sulfates poly-ferriques A et B, présent dans les mêmes conditions expérimentales, révèle que PFS(A) présente de meilleures performances que PFS(B). Le maximum d'élimination pour PFS(B) est d'environ 98 %, obtenu à une dose de 1 ml/L, alors qu'avec PFS(A), le maximum d'élimination dépasse 98 % et ceci avec une dose beaucoup plus faible, 0,4 ml/L seulement.

Lors de l'introduction de l'ion magnésium dans la préparation de PFS(B), le nouveau coagulant composite PFMS(B) s'est formé. Le coagulant modifié a montré de meilleures performances avec une dose beaucoup plus faible. Le taux maximal dépassait 98 %, à une dose de 0,4 ml/L (Fig.IV.C.1). En outre, PFMS(B) a produit des flocs plus larges et plus denses et facilement décantables par rapport à ceux formés avec le PFS(B).

Au cours de la préparation de PFMS(B), de nouvelles polymérisations sont produites, ce qui a éventuellement généré de nouvelles liaisons chimiques, conduisant à la formation d'un polymère complexe de fer et de magnésium basé sur la liaison -OH. Les longues chaînes moléculaires de PFMS(B) portent des charges positives de haute densité et constituent donc des supports appropriés pour que les particules colloïdales s'adsorbent sur les flocs (Wei et al. 2010) ou que la complexation des molécules organiques solubles soit favorisée. Ceci mène aussi à envisager que le coagulant Fe-Mg associe l'effet de coagulation de l'espèce hydrolytique Fe (III) chargée positivement et l'effet d'agrégation de l'espèce magnésium (Liu et al. 2013b). À de faibles doses, le mécanisme de coagulation par PFMS est principalement basé sur la neutralisation de charge, ou la complexation, alors que la co-précipitation est le processus dominant avec les doses plus élevées (Liu et al. 2013b).

Il est aussi à signaler que l'activité coagulante des PFS est significativement influencée par la température de l'étape de synthèse. Dans le cas de PFMS(B), et en plus de la température, le rapport molaire Mg/Fe est très important pour atteindre des conditions optimales pour la coagulation et la stabilité (Wei et al. 2010).

Plusieurs chercheurs ont utilisé d'autres ions pour améliorer l'activité des PFS :

- l'introduction des ions PO_4^{3-} et SiO_3^{2-} a amélioré les performances du coagulant à base de fer. Le sulfate phosphate polyferrique (PFPS) a produit des flocs plus gros et plus denses. Il a présenté des performances de coagulation supérieures en

- termes de réduction de turbidité, d'absorbance UV_{254} et de concentration résiduelle en fer par rapport au sulfate poly-ferrique (PFS) (Chen et al. 2015),
- le coagulant sulfate de zinc polyferrique (PFZS), préparé par l'ajout du sulfate de zinc à la préparation du PFS, présentait une meilleure performance par rapport au sulfate polyferrique (PFS). À une valeur de pH optimale (7 à 9), le PFZS élimine le maximum de turbidité (93 %) avec une dose de 12 mg/L, alors que le PFS élimine 90 % avec une dose optimale de 16 mg/L (Wei et al. 2016),
 - dans les conditions optimales (dosage de coagulant 45 mg/L, pH initial des eaux usées 8,5 et vitesse d'agitation rapide 250 tr/min), le composite PAFS (sulfate d'aluminium polyferrique) était très efficace dans l'élimination de la DCO (83 %) et la turbidité (98 %) (Zhu et al. 2012).

IV.C.2.2 Effet du pH initial

Afin d'examiner l'impact de ce paramètre sur l'efficacité de la coagulation par les trois coagulants synthétisés, des expériences ont été réalisées comme précédemment, en ajustant le pH initial des solutions du colorant rouge Congo avec des solutions de HCl (1 N) et NaOH (1 N). Les valeurs de pH obtenues étaient comprises entre 5 et 10. Les autres paramètres étant maintenus constants tout au long des expériences et la dose de chaque coagulant était de 1 ml/L.

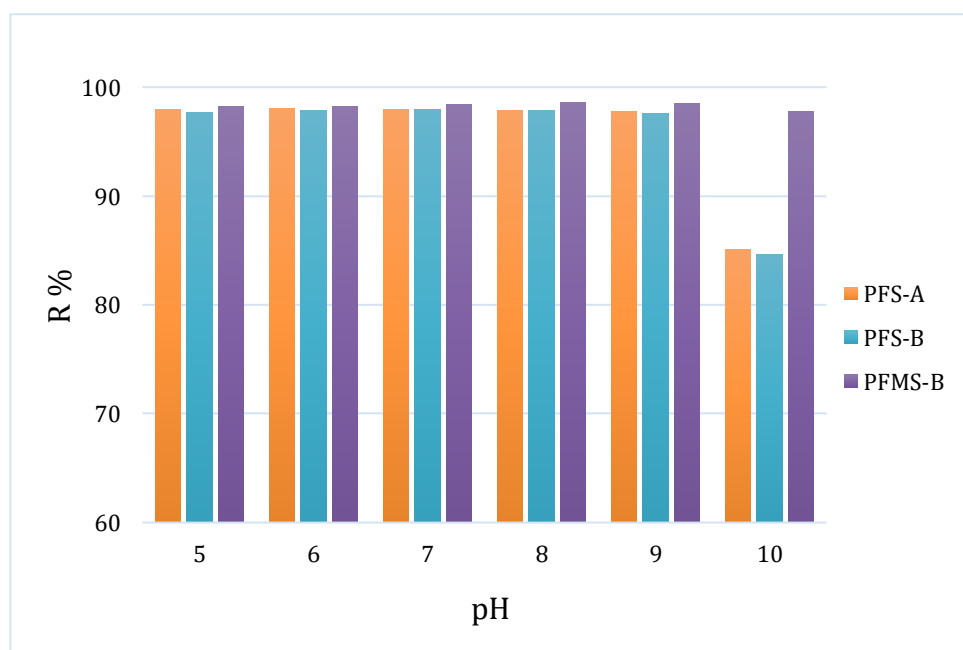


Figure IV.C.2 Effet du pH sur l'élimination du rouge Congo

D'après les résultats présentés sur la figure IV.C.2, on remarque que :

- ✓ Dans la gamme $5 \leq \text{pH} \leq 9$, les taux très élevés d'élimination du colorant ($\approx 98\%$) sont presque insensibles à la variation du pH. Mais une légère supériorité en faveur du polymère magnésien PFMS(B) est à noter. Dans ces conditions, et comme nous l'avons signalé précédemment, les longues chaînes moléculaires des coagulants portent des charges positives de haute densité qui sont capables d'interagir avec les anions du colorant favorisant ainsi le processus de complexation et par la suite leurs agglomérations. Les trois coagulants PFS contiennent des espèces polymériques, et avec l'augmentation du pH, les ions OH^- réagissent avec ces espèces pour produire des polymères de degré de polymérisation plus élevé. Autrement dit, dans ces conditions, les coagulants sont vulnérables à l'hydrolyse (Zhu et al. 2011 ; Wei et al. 2016). Les polymères ainsi formés participeront d'avantage à l'élimination du colorant par complexation.
- ✓ Pour les pH très alcalins ($\text{pH} = 10$), le rendement de coagulation par PFS(A) et PFS(B) passe de 98% à 85% , soit une diminution de performance d'environ 13% , alors que PFMS(B) présente une activité quasiment constante (une diminution de moins de 1%). Dans ce type de milieu, très alcalin, cette différence d'activité coagulante entre PFMS(B) et les deux PFS peut être attribuée à la présence des ions Mg^{2+} , qui sont plus efficace dans l'agrégation des complexes et leurs éliminations par co-précipitation.

IV.C.2.3 Effet du temps de sédimentation

Le temps de sédimentation est l'un des paramètres qui sont pris en compte lors du traitement par coagulation. Afin d'évaluer l'effet de ce facteur et de déterminer les conditions qui produiraient une meilleure décantation de floccs, une série d'expériences a été réalisée dans les conditions optimales (dose de coagulant et pH) avec des durées de sédimentation allant de 5 à 30 min.

Un constat visuel a révélé que PFS(A) et PFMS(B) ont produit des floccs de meilleure qualité; des floccs plus gros avec une vitesse de sédimentation plus rapide par rapport à ce qui a été enregistré avec PFS(B) notamment pour des temps de décantation très courts.

Afin de mieux visualiser ces résultats, nous avons illustré l'évolution du rendement d'élimination en fonction du temps de sédimentation sur la figure IV.B.3.

Nous constatons qu'après 5 min de décantation, le pourcentage d'élimination de RC atteint 81 %, 82 % et 78 % pour PFS(A), PFMS(B) et PFS(B), respectivement. La figure IV.B.3 montre aussi que 15 minutes de décantation sont suffisantes pour que le taux d'élimination dépasse les 97% (pour les trois coagulants). On remarque également que l'efficacité d'élimination du colorant n'a pas tendance à augmenter après ce temps de dépôt.

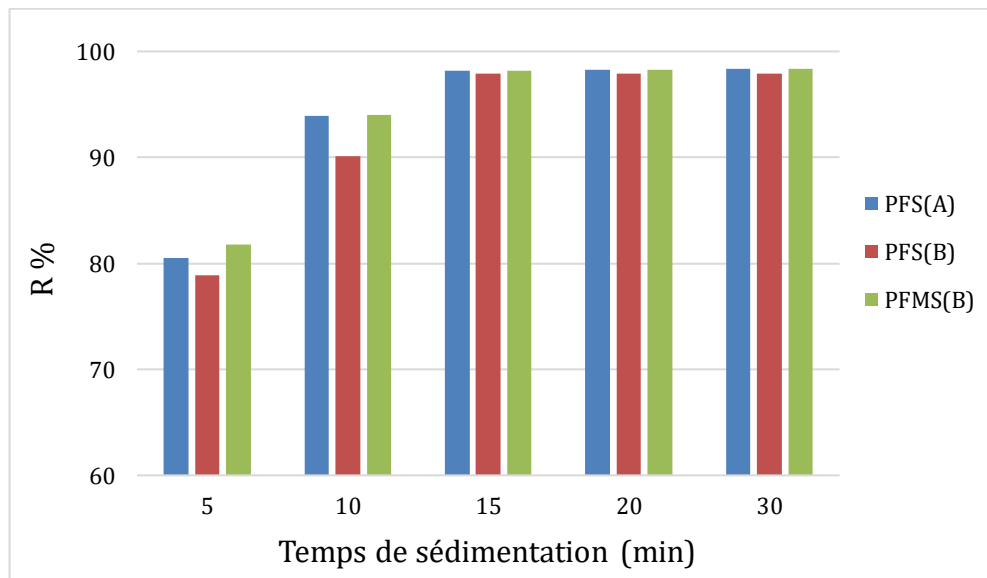


Figure IV.C.3 Effet du temps de sédimentation sur l'efficacité du traitement

Ces résultats prouvent que les molécules de RC attachées aux floccs, formés par les différents coagulants, ont besoin de moins de temps pour se déposer, ce qui a entraîné une élimination favorable à un stade précoce. 15 min correspondent donc à un temps très convenable pour permettre le dépôt de la quasi-totalité des agrégats ou floccs formés.

IV.C.3 Concentration du fer résiduel (ions Fe^{3+})

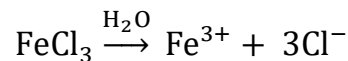
L'application de coagulants à base de fer dans le traitement des eaux peut contribuer à la présence de fer résiduel dans le système de distribution, ce qui n'est pas souhaitable pour des raisons esthétiques d'une part, et parce qu'il favorise la croissance des bactéries sulfurogènes d'autre part. En outre, il est bien admis que ce type de bactéries provoque la

corrosion des tuyaux en réduisant l'oxygène dissous à la surface du métal et libère des composés corrosifs [37].

Dans le cas des deux systèmes coagulants chlorure polyferrique (PFC) et son constituant majeur FeCl_3 , le fer résiduel constitue donc un facteur important qu'on doit en tenir compte lors de l'application de ces systèmes dans le traitement des eaux dans la mesure où sa détermination :

- peut contribuer à une meilleure compréhension du mécanisme de décoloration des solutions par le procédé de coagulation,
- permet de confirmer ou d'infirmer le risque d'utilisation de ces coagulants à base de fer. En effet, la présence d'un résiduel significatif en fer, notamment avec le PFC, peut mettre en cause la caractéristique primordiale liée à sa non toxicité présumée.

Afin de suivre l'évolution des ions Fe^{3+} dans le milieu réactionnel en fonction de la dose du coagulant ferrique utilisé, deux séries d'expériences ont été réalisées à $\text{pH} = 6$ et dans les mêmes conditions optimales, obtenues précédemment, l'une avec FeCl_3 et l'autre avec PFC. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.C.4. Comme on peut le remarquer, l'augmentation de la dose du chlorure ferrique de 0,5 à 4 ml/L entraîne une diminution presque linéaire de la concentration en fer résiduel dans la solution (figures IV.C.4a). Par contre, pour des doses allant de 4 à 6 ml/L, nous assistons à un accroissement des ions Fe^{3+} résiduels dans le milieu aqueux. Ce comportement semble être inhérent au processus de coagulation avec FeCl_3 . En effet, comme on la vue précédemment, lorsque FeCl_3 est introduit dans la solution aqueuse, la réaction de sa dissolution, instantanée et totale, conduit aux ions correspondant :



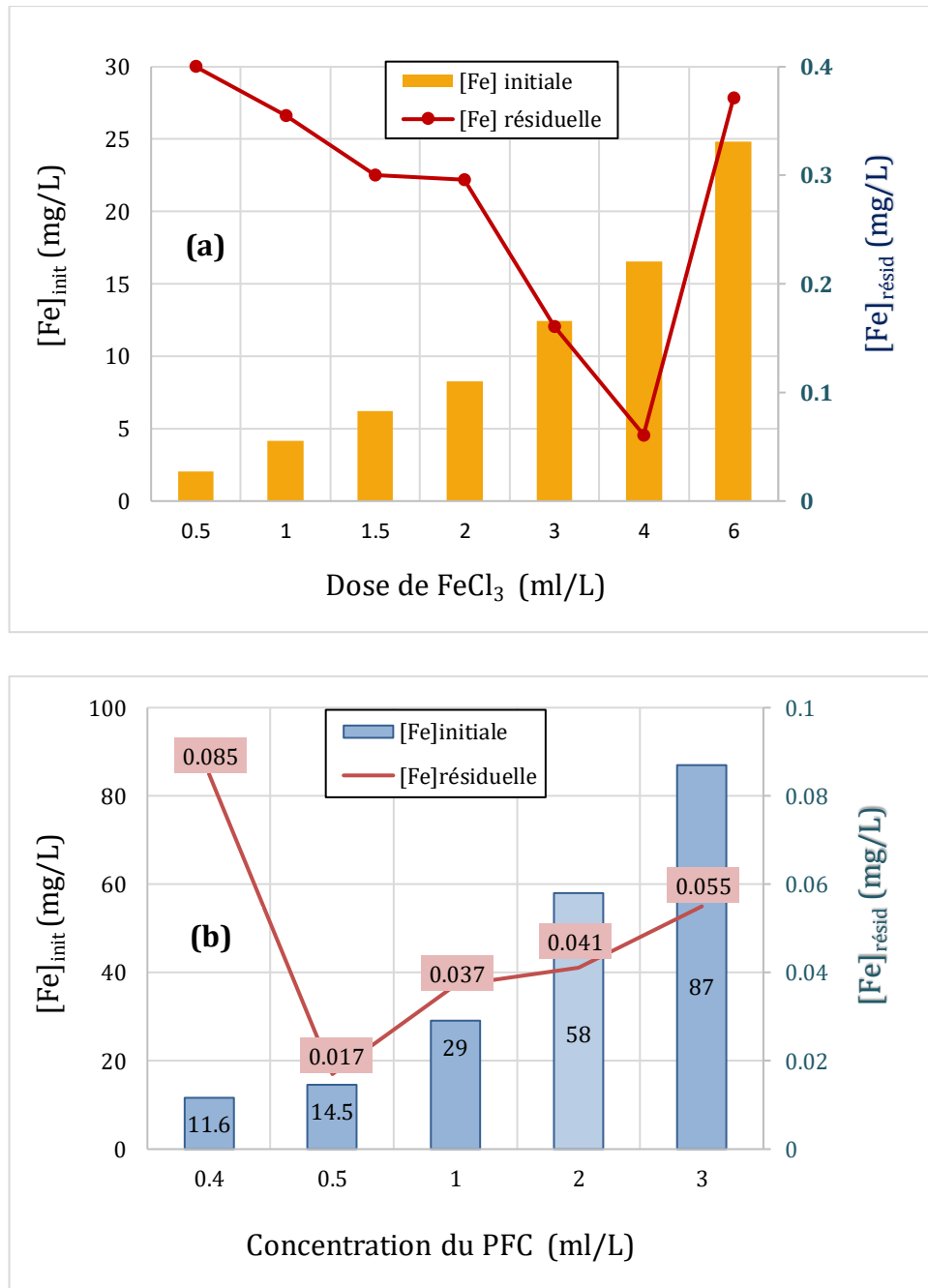
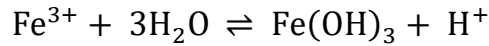


Figure IV.C.4 Evolution des ions Fe³⁺ dans le milieu réactionnel en fonction de la dose du coagulant ferrique : a) FeCl₃ ; b) PFC

La majorité des ions Fe³⁺ ainsi libérés s’hydratent en Fe(H₂O)₆³⁺ et ensuite s’hydrolysent pour former différents complexes selon le pH de la solution: Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₄²⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺, Fe(OH)₄⁻ (Pallier, 2008). La formation du précipité d’hydroxyde de fer (Fe(OH)₃) par hydrolyse est également à tenir en compte. Par conséquent une très faible fraction de fer reste dans le milieu aqueux sous forme d’ions Fe³⁺.

Par contre, les doses plus élevées de chlorure ferrique favorisent la présence de toutes ces formes en quantités plus importantes, augmentant ainsi les interactions de répulsion mais aussi l'acidité du milieu selon la réaction suivante :



Au-delà de la dose optimale, 4 ml/L en coagulant, cet équilibre aura tendance à se déplacer dans le sens 2 (\leftarrow) conduisant ainsi à la réapparition des ions Fe^{3+} dans le milieu réactionnel.

En ce qui concerne le fer résiduel dans le cas d'utilisation de PFC, il convient de noter que toutes les teneurs détectées restent inférieures à la limite maximale autorisée ($< 0,2$ mg/L) même pour les doses appliquées les plus élevées (figure IV.C.4b). Ainsi, en augmentant la concentration du PFC de 0,4 à 3 ml/L, le résiduel en fer diminue de 0,085 mg/L à la valeur minimale de 0,017 mg/L puis augmente jusqu'à 0,055 mg/L.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que la quasi-totalité des ions Fe^{3+} est polymérisée pour donner le PFC, et il n'en reste que des traces dans la solution aqueuse.

IV.C.4 Conclusion

Cette partie de notre étude a permis de mettre en évidence et d'évaluer les performances de coagulation de trois polymères inorganiques (IPC) à base de fer : PFS(A), PFS(B) et PFMS (B). L'élimination du colorant rouge Congo (RC) par ces polymères a été examinée lors de la coagulation-floculation.

Du point de vue qualitatif, les résultats ont montré que PFS(A) et PFMS(B) produisaient des floccs de meilleure qualité ; des floccs plus gros avec une vitesse de sédimentation plus rapide que ceux de PFS(B).

Les résultats obtenus ont également permis de préciser, sur le plan quantitatif, les effets de trois paramètres opératoires essentiels sur le mode et le rendement d'élimination de RC :

- ✓ Le sulfate polyferrique (PFS(B)), synthétisé à température ambiante (nouvelle méthode), a présenté des performances très élevées lors de la clarification des solutions de RC (≈ 98 %) dans les conditions expérimentales adoptées (dose de

PFS(B) égale à 1 ml/L, concentration de RC 15 mg/L, pH = 6 et à température ambiante).

- ✓ L'incorporation du magnésium dans la structure de PFS(B), conduisant au deuxième nouveau matériau coagulant (PFMS (B)), a mené à une activité coagulante égale à celle du sulfate ferrique polymérisé (PFS(A)), obtenu à chaud (méthode classique), avec des rendements de plus de 98 % dans les mêmes conditions opératoires.
- ✓ Contrairement au PFS(B), les activités très similaires et élevées de PFS(A) et PFMS(B) ne sont pas affectées par la variation de leurs doses dans le domaine [0,1 ml/L - 3 ml/L].
- ✓ De même, les performances des trois coagulants semblent être insensibles aux variations du pH du milieu dans l'intervalle [5 - 9]. Par contre, dans les milieux très alcalins (pH >9), l'efficacité de PFS(A) et PFS(B) diminue significativement (le taux de décoloration passe de 98 à 85 %).
- ✓ Un temps court, 15 min, semble être très convenable pour permettre la sédimentation de la quasi-totalité des agrégats ou floccs formés avec les trois polymères synthétisés.

Par ailleurs, il y aurait une partie très faible de ces polymères qui ne participerait pas à la coagulation et qui représenterait le résiduel du polymère, exprimée en ions ferrique (Fe^{3+}). Cette partie varie en fonction de la dose du coagulant, mais reste très faible dans tous les cas.

Enfin, le mécanisme de coagulation peut être essentiellement expliqué par des interactions électrostatiques, ou complexation, entre le rouge Congo anionique (présence de deux groupements $-\text{SO}_3^-$) et ces polymères inorganiques (chargés positivement).

Optimisation des variables d'élimination du rouge FBB, utilisant le système FeCl₃-mucilage de la Cannelle, par le plan de surface de réponse "Box Behnken"**IV.D.1 Introduction**

L'élimination du colorant rouge FBB par coagulation-floculation, étudiée en détail dans la section A de ce chapitre, est dépendante de plusieurs paramètres. La méthodologie classique utilisée pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur une variable d'intérêt consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes, ce qui nécessite un grand nombre d'expériences et une longue durée pour les réaliser sans parler du coût généré.

La méthode des plans d'expériences propose une expérimentation factorielle, c'est-à-dire que tous les facteurs varient simultanément. Dans ce contexte, le plan de Box Behnken, adopté par de nombreux chercheurs, est un moyen fiable et important pour la détermination des facteurs qui possèdent un effet significatif sur les réponses ainsi que la détermination des conditions optimales. Ce design permet également d'estimer les effets principaux, les effets quadratiques et les interactions linéaires des différents facteurs.

L'objectif de cette partie de notre étude est de modéliser l'élimination du rouge FBB par le procédé coagulation-floculation, utilisant le système FeCl₃-mucilage de la cannelle, de rechercher les conditions optimales et d'évaluer les effets des paramètres et de leurs interactions en appliquant le plan de surface de réponse « Box Behnken ».

IV.D.2 Paramètres étudiés et domaine expérimental

Les paramètres choisis, dans le cadre de cette étude (codé et naturel) sont:

- Facteur 1: Concentration du coagulant (x_1, X_1),
- Facteur 2: Concentration du mucilage (x_2, X_2),
- Facteur 3: pH initial de la solution (x_3, X_3).

Le domaine d'étude et les niveaux des variables indépendantes sont résumés dans le tableau IV.D.1. Le pourcentage d'élimination du colorant constitue la variable de réponse.

Tableau IV.D.1 Domaine et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais

Facteur	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
[FeCl ₃] mg/L	20	30	40
Cm ml/L	1	2,5	4
pH	4	6	8

Cm : dose du mucilage (floculant)

IV.D.3 Analyse statistique

IV.D.3.1 Modélisation mathématique et analyse de la variance

Le traitement des résultats, *i.e.* la régression et l'analyse de la variance, a été réalisé avec le logiciel MINITAB 19. Toutes les combinaisons possibles entre les trois facteurs d'élimination du colorant ont été considérés (Tableau IV.D.2).

Tableau IV.D.2 Résultats de surface de réponse Box Behnken

Essai	[FeCl ₃] mg/L	[Cm] ml/L	pH	Rendement %	
	x ₁	x ₂	x ₃	Exp	Préd
1	-1	-1	0	49,95	52,00
2	1	-1	0	65,66	64,45
3	-1	1	0	57,06	58,27
4	1	1	0	73,25	71,20
5	-1	0	-1	52,15	50,03
6	1	0	-1	68,99	70,13
7	-1	0	1	21,09	19,95
8	1	0	1	23,11	25,23
9	0	-1	-1	58,99	59,06
10	0	1	-1	69,06	69,97
11	0	-1	1	26,89	25,98
12	0	1	1	28,13	28,07
13*	0	0	0	95,45	94,32
14*	0	0	0	92,61	94,32
15*	0	0	0	94,89	94,32

* Trois Point au centre du modèle

a) Modèle mathématique

La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant :

- Equation de régression en unités codées

$$y = 94,32 + 6,345 x_1 + 3,251 x_2 - 18,746 x_3 - 18,63 x_1^2 - 14,20 x_2^2 - 34,35 x_3^2 \\ + 0,12 x_1 x_2 - 3,71 x_1 x_3 - 2,21 x_2 x_3$$

- Equation de régression en unités non codées

$$Y = -434,0 + 12,907 X_1 + 37,90 X_2 + 101,07 X_3 - 0,186 X_1^2 - 6,312 X_2^2 - 8,587 X_3^2 \\ + 0,008 X_1 X_2 - 0,185 X_1 X_3 - 0,736 X_2 X_3$$

b) Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi que leurs interactions et de vérifier la validité du modèle mathématique. C'est un outil indispensable vu la qualité statistique qu'elle permet d'atteindre.

b1) Effet des facteurs

Les effets principaux, quadratiques et interactions des différents facteurs ont été estimés. Les résultats obtenus suivant cette méthodologie sont explicités dans le tableau IV.D.3.

Tableau IV.D.3 Signification des coefficients des facteurs

Terme	Coefficient	Valeur	Valeur de p	Remarque
Constante	β_0	94,32	0,000	Sign.***
[FeCl3]	β_1	6,35	0,001	Sign.**
[Cm]	β_2	3,25	0,013	Sign.*
pH	β_3	-18,75	0,000	Sign.***
[FeCl3]*[FeCl3]	β_{11}	-18,63	0,000	Sign.***
[Cm]*[Cm]	β_{22}	-14,20	0,000	Sign.***
pH*pH	β_{33}	-34,35	0,000	Sign.***
[FeCl3]*[Cm]	β_{12}	0,12	0,925	non Sign.
[FeCl3]*pH	β_{13}	-3,71	0,028	Sign.*
[Cm]*pH	β_{23}	-2,21	0,127	non Sign.

*significatif, **très significatif, ***Hautement très significatif

Il est à signaler qu'un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique, c'est-à-dire que la valeur maximale du facteur entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur.

L'examen de ce tableau permet de conclure que:

- l'effet linéaire de la concentration du coagulant (x_1), du floculant (x_2) et du pH (x_3) est significatif sur la réponse. Il en est de même pour l'effet du carré des variables indépendantes du modèle quadratique ($p < 0,0001$).
- les effets de l'interaction entre les différents facteurs ($x_1 x_2$) et ($x_2 x_3$) sont négligeables ($p > 0,05$).

Les effets principaux les plus importants sont donc dus au pH initial de la solution aqueuse, à la concentration du coagulant et, dans une moindre mesure, à la dose du floculant. La réponse décroît en moyenne de 37,49 % (coefficient négative) quand le pH passe de 4,0 à 8,0 et croît en moyenne de 12,69 % quand la $[FeCl_3]$ passe de 20 à 40 mg/L et de 6,5 % quand la dose du mucilage passe de 1 à 4 ml/L (Fig. IV.D.1).

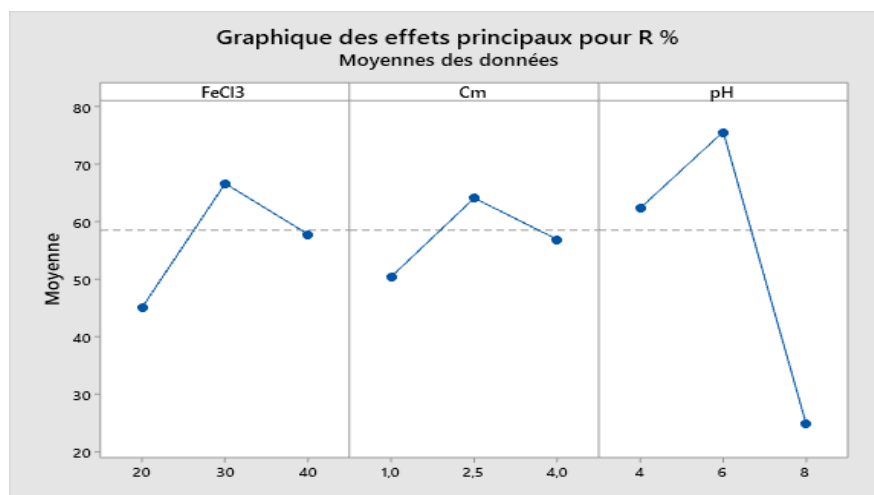


Figure IV.D.1 Effets principaux des facteurs X_1 , X_2 et X_3

Le tableau IV.D.4 résume les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) qui permettent le test de la solidité du modèle et l'examen de son adéquation.

Toutes les valeurs de ce tableau indiquent que le modèle mis au point est approprié. L'effet significatif de chaque paramètre est déterminé par la valeur de la probabilité P et le rapport de Fisher F. Ainsi, les valeurs de P sont très inférieures à 0,05. Ceci signifie tout simplement que le modèle et les termes associés sont statistiquement significatifs.

Tableau IV.D.4 Analyse de la variance (ANOVA)

Source	DL	Somme carré ajust	Carré Moyen Ajust	Valeur de F	Valeur de p
Modèle	9	9003,50	1000,39	171,72	0,000
Linéaires	3	3218,01	1072,67	184,13	0,000
[FeCl₃]	1	322,07	322,07	55,28	0,001
[Cm]	1	84,57	84,57	14,52	0,013
pH	1	2811,38	2811,38	482,58	0,000
Carré	3	5711,03	1903,68	326,77	0,000
[FeCl₃]*[FeCl₃]	1	1282,15	1282,15	220,08	0,000
[Cm]*[Cm]	1	744,74	744,74	127,84	0,000
pH*pH	1	4355,90	4355,90	747,70	0,000
Interaction à 2 facteurs	3	74,46	24,82	4,26	0,076
[FeCl₃]*[Cm]	1	0,06	0,06	0,01	0,925
[FeCl₃]*pH	1	54,91	54,91	9,43	0,028
[Cm]*pH	1	19,49	19,49	3,35	0,127
Erreur	5	29,13	5,83		
Inadéquation de l'ajustement	3	24,60	8,20	3,62	0,224
Erreur pure	2	4,53	2,26		
Total	14	9032,63			

L'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95%.

b2) Régression de la surface de réponse

En traçant la courbe des valeurs prédites en fonction des valeurs observées (Fig.IV.D.2), on constate que le modèle polynomial d'ordre deux corrèle bien les résultats expérimentaux. Le coefficient de corrélation ($R^2 = 0,997$) et la valeur de R^2 ajusté (0,991) consolident ce résultat et confirment que le modèle représentatif est bon.

R^2 prévu (0,955) représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre $R^2_{\text{prévu}}$ et $R^2_{\text{ajusté}}$ doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. Dans notre cas la différence entre les deux est de 0,006, donc le modèle choisi est adéquat à l'étude.

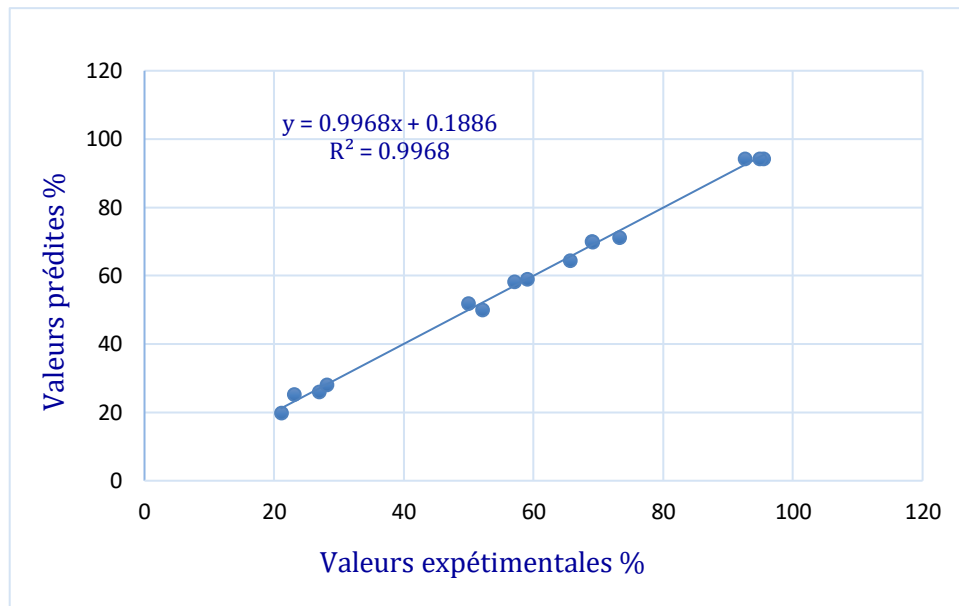


Figure IV.D.2 Corrélation entre les réponses expérimentales et les valeurs prédites du modèle

b3) Graphique des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées

Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées est utilisé pour vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles suivent une loi normale et ont une variance constante. Dans l'idéal, les points doivent être répartis aléatoirement des deux côtés de la ligne 0, sans schéma reconnaissable.

Au vu du graphique de la Fig. IV.D.3, il semble inadéquat de proposer une quelconque relation entre les valeurs résiduelles et ajustées. En effet, on remarque que les valeurs résiduelles sont dispersées de façon aléatoire autour de la ligne 0.

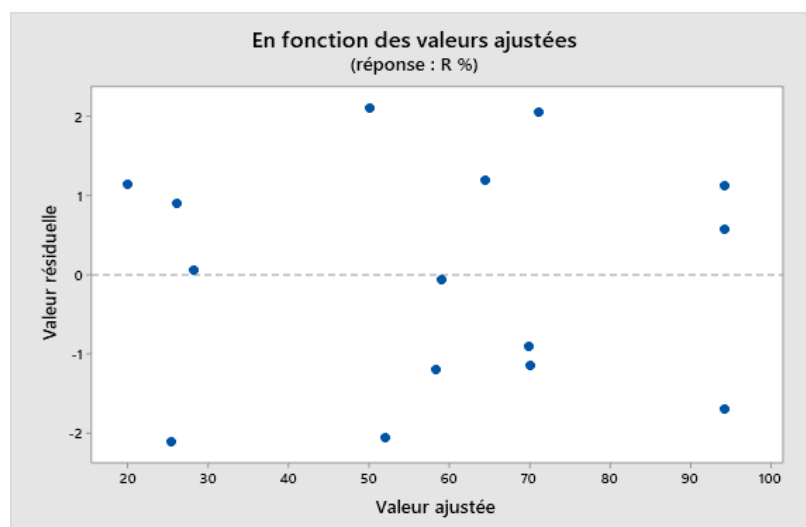


Figure IV.D.3 Graphique des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées

b4) Contribution des facteurs

Pour connaître la contribution de chaque facteur ainsi que les interactions de tous les facteurs sur la réponse, on effectue l'analyse de Pareto. Cette analyse détermine les effets, en pourcentage, de chaque facteur sur la réponse et fournit une information plus significative pour l'interprétation des résultats.

L'analyse graphique de Pareto concernant l'estimation des différents effets sur le rendement d'élimination du rouge FBB est présentée sur la figure IV.D.4.

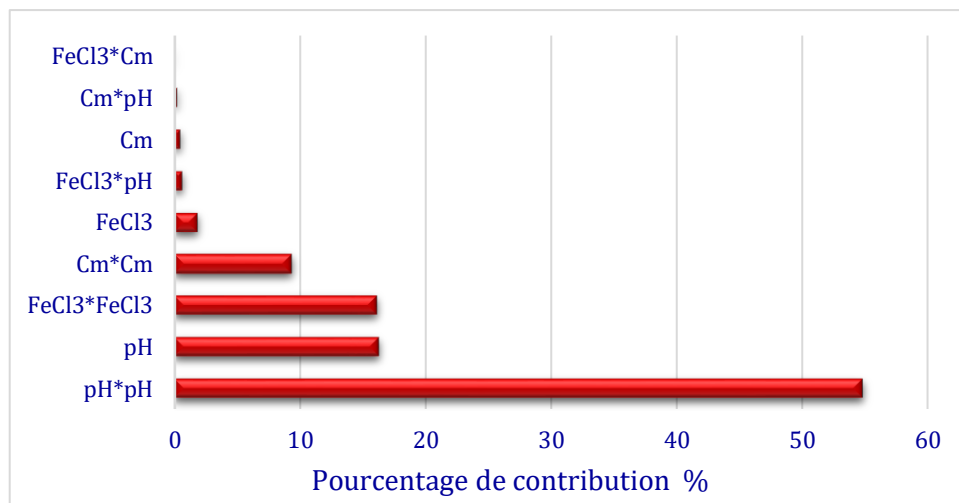


Figure IV.D.4 Analyse graphique du pourcentage de contribution (diagramme de Pareto)

On remarque que :

- l'effet de second ordre du pH (pH^*pH) est de l'ordre de 54,88 %, cependant son effet linéaire à une influence de 16,34 % ;
- les effets de second ordre du coagulant ($\text{FeCl}_3^*\text{FeCl}_3$) et du flocculant (C_m^*C_m) ont une influence respectivement de 16,15 % et 9,38 % sur l'élimination du colorant.

Avec des degrés beaucoup moindres on note l'influence de la concentration du coagulant (1,87 %), du flocculant (0,49 %) et de l'interaction $x_1 x_3$ (0,63 %).

Enfin, avec une influence négligeable, on note les effets des interactions ($x_1 x_2$) et ($x_2 x_3$) qui ne dépassent pas respectivement 0,25 % et 0,002 %.

b5) Courbes d'isorréponses et surfaces de réponses

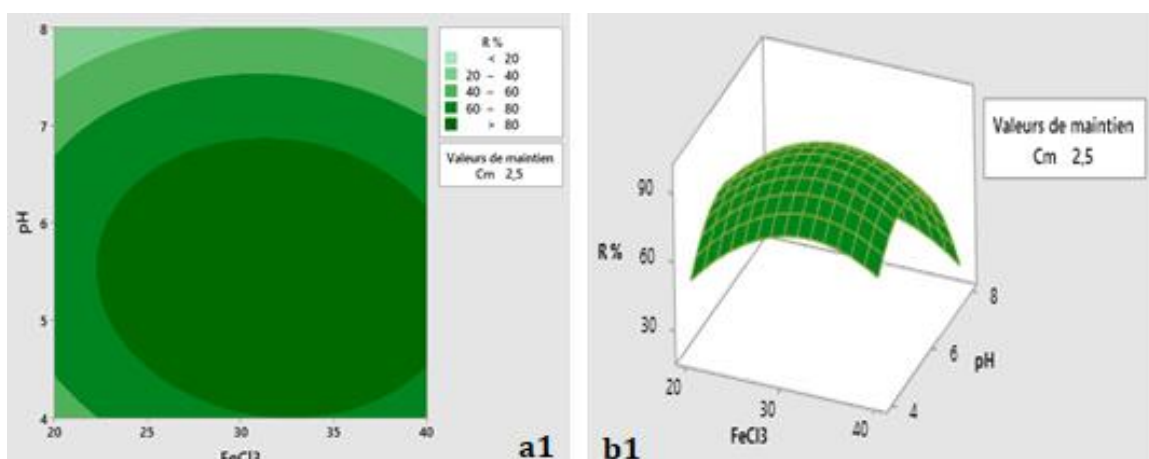
L'exploitation du modèle validé est réalisée graphiquement en traçant en 2D les courbes d'isorréponses (Fig. IV.D.5a). Deux variables à étudier sont choisies à chaque fois. Le niveau de la troisième variable étant fixé à la valeur moyenne.

En ajoutant une troisième dimension au graphe des courbes d'isorréponses, on obtient une surface de réponses illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis (Fig. IV.D.5b).

La Figure IV.D.5a₁ illustre l'effet de la concentration du coagulant et du pH sur le taux d'élimination du colorant. La valeur de la concentration du flocculant étant fixée au centre du domaine. On observe que la combinaison des trois facteurs fait apparaître une région verte (foncée) dans laquelle le taux d'élimination est le plus élevée. Cette région montre clairement que les meilleurs rendements (R= 97 %) sont obtenus pour une dose de FeCl₃ allant de 30,62 à 32,81 mg/L dans l'intervalle de pH [5,30 - 5,65].

Dans le deuxième cas, le pH est fixé à la valeur moyenne, et pour un taux de décoloration de l'ordre de 94 %, les concentrations de coagulant et flocculant varient respectivement, de 29,91 à 33,35 mg/L et de 2,43 à 2,90 ml/L (Fig. IV.D.5a₂).

Dans le dernier cas de figure, la concentration du coagulant est fixée à la valeur moyenne pour un taux d'élimination de 96 %. Le pH peut prendre des valeurs allant de 5,15 à 5,75 avec une dose du mucilage ([Cm]) de 2,47 à 2,90 ml/L (Fig. IV.D.5a₃).



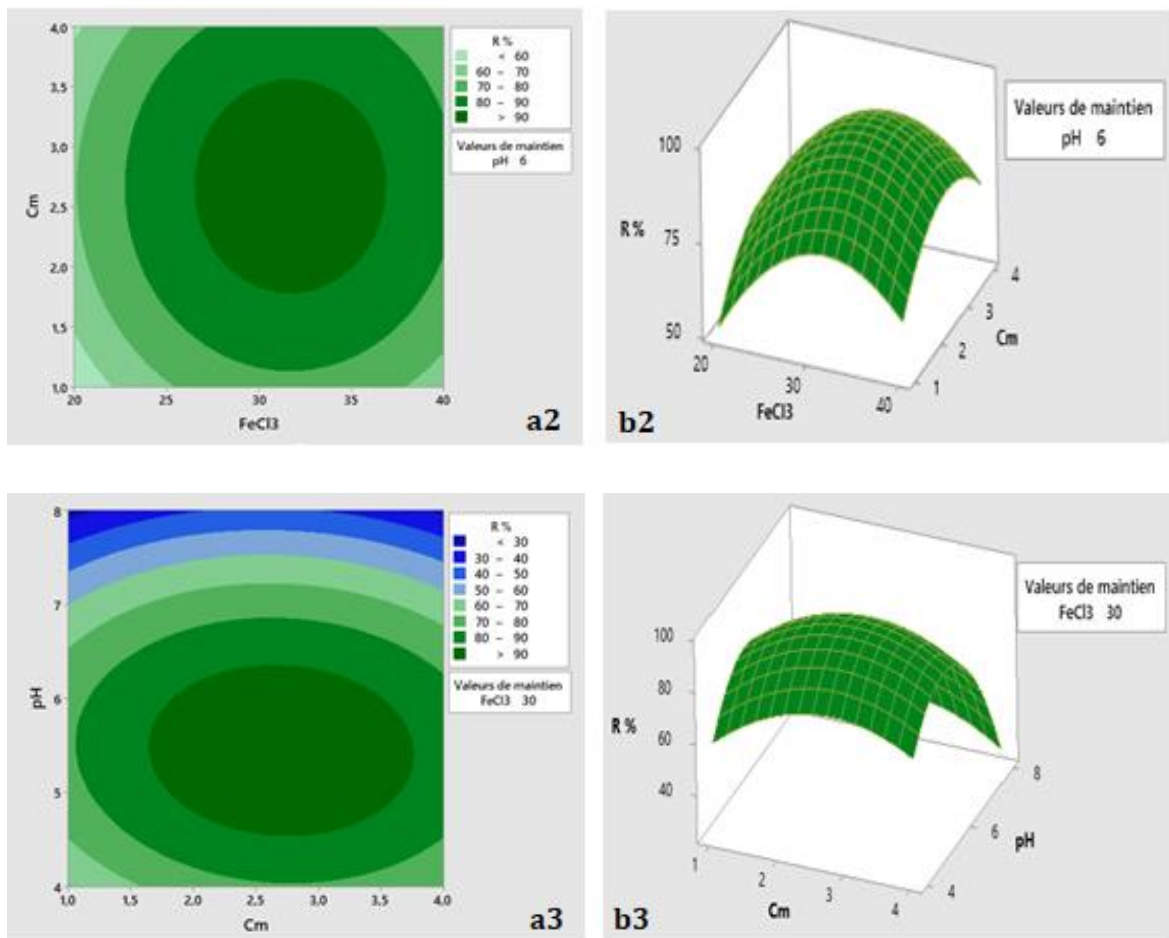


Figure IV.D.5 Courbes d'isoréponses et surfaces de réponses de l'élimination du rouge FBB. (a_1, b_1) : Effet de la concentration du coagulant et du pH ($[C_m] = 2,5$ ml/L), (a_2, b_2) : Effet de la concentration du coagulant et du flocculant (pH = 6), (a_3, b_3) : Effet du pH et la concentration du flocculant ($[FeCl_3] = 30$ mg/L)

Le principal objectif de la surface de réponse est de déterminer les valeurs optimales des variables pour une réponse maximale. En analysant les graphiques obtenus, on remarque que:

- un taux d'élimination maximale de 97,60 % est obtenu avec une valeur de 31,88 mg/L de $[FeCl_3]$ à pH 5,44 ; la concentration du mucilage étant fixée à 2,5 ml/L (Fig. IV.D.5b₁).
- la figure IV.D.5b₂ montre que le maximum d'élimination du colorant (95,01 %) est obtenu à pH 6,0 avec des concentrations de coagulant et flocculant égales à 32,10 mg/L et 2,66 ml/L, respectivement.

- pour une valeur de coagulant fixée à 30,0 mg/L, le taux d'élimination atteint son maximum (97,13 %) à pH 5,44 avec une dose de 2,69 ml/L en floculant naturel (Figure IV.D.b₃).

b6) Optimisation du système par la fonction de désirabilité

Afin d'atteindre un taux maximal d'élimination du colorant, Minitab19 utilise l'outil « Optimisation des réponses » pour déterminer les conditions optimales de chaque paramètre. Cette opération est assurée par la fonction de désirabilité. Le but est d'avoir une valeur de désirabilité, la plus proche de l'unité, correspondant à la valeur maximale du rendement d'élimination.

Comme le montre la figure IV.D.6, le maximum d'élimination (97,87 %) s'obtient avec les valeurs optimales des trois facteurs examinés: $[\text{FeCl}_3] = 31,92 \text{ mg/L}$, $[\text{Cm}] = 2,70 \text{ ml/L}$ et $\text{pH} = 5,41$. En effet, avec une désirabilité égale à l'unité ($D=1$), ce résultat signifie tout simplement que le compromis de départ, entre les trois facteurs influents, est très raisonnable.

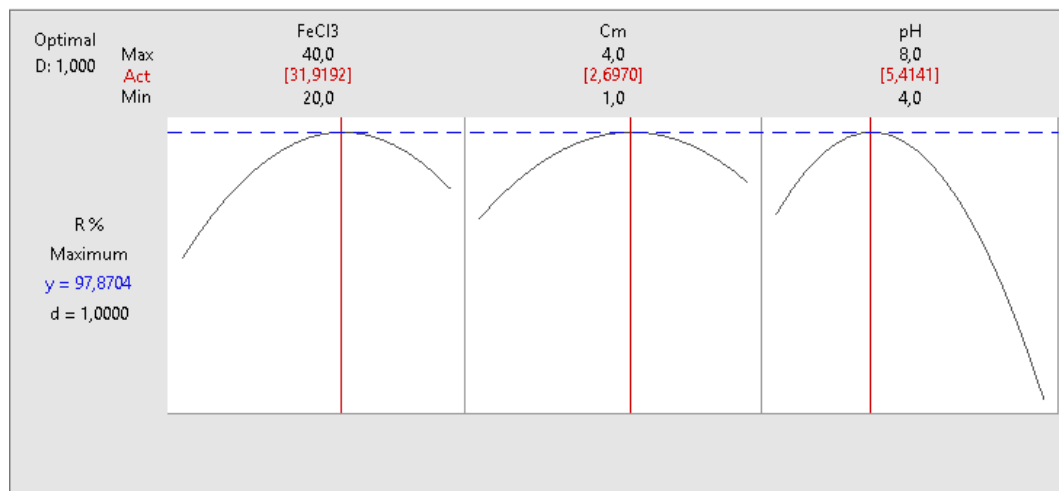


Figure IV.D.6 Optimisation des paramètres opérationnels

b7) Validation du modèle

A partir de l'équation du modèle, le logiciel peut calculer le taux d'élimination du colorant pour des valeurs de X_1 , X_2 et X_3 qui appartiennent au domaine choisi. La réponse maximale trouvée expérimentalement ($R = 96,51 \%$) est obtenue à partir des données suivantes : 30 mg/L de coagulant, 2 ml/L de floculant et un pH égale à 6. En remplaçant ces données

dans l'équation du modèle, on obtient une réponse de 91,65 % (Tableau IV.D.5). Il faut signaler que ce résultat est associé aux moyennes prévues et à l'intervalle de prévision (IP) illustrées sur ce tableau et que plus IP est réduit plus la prévision est précise.

Tableau IV.D.5 Valeur de Réponse dans l'intervalle de prévision

Configuration

Variable	Configuration
FeCl ₃	30
Cm	2
pH	6

Prévision

Valeur ajustée	ErT ajust	IC à 95 %	IP à 95 %
91,6549	1,35149	(88,1808; 95,1290)	(84,5440; 98,7658)

On constate que la différence entre la valeur expérimentale et la valeur prédite est de 4,86 % de. Ce résultat nous permis donc de valider avec rigueur le plan d'expérience choisi.

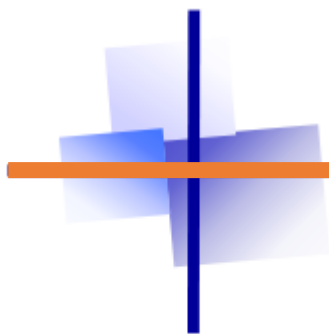
IV.D.4 Conclusion

Grâce aux plans d'expériences, et plus précisément à la méthodologie de surface de réponse (Box Behnken), nous avons pu modéliser et optimiser le processus de coagulation-floculation, utilisant la combinaison FeCl₃/mucilage de la cannelle, pour l'élimination du rouge FBB. Ainsi, le taux d'élimination, selon le modèle mathématique adopté, dépend des termes linéaires β_1 , β_2 et β_3 et des termes quadratiques β_{11} , β_{22} et β_{33} relatifs, aux facteurs concentration du coagulant, concentration du floculant et pH, respectivement.

Le pH (X_3) s'est avéré le facteur le plus influent, alors que les deux autres facteurs (X_1 et X_2) ne sont pas directement influents mais ils le sont par l'intermédiaire de leurs interactions quadratiques ($X_i * X_j$). Les trois interactions quadratiques ont des valeurs à peu près identiques. L'interaction d'ordre 2 $X_1 X_3$ est significative, cependant les interactions $X_1 X_2$ et $X_2 X_3$ sont négligeables.

Les courbes d'isoréponses et des surfaces de réponses du rendement d'élimination (R%) ont permis une meilleure visualisation de l'optimisation des trois facteurs clés (pH, Cm, [FeCl₃]) qui influent sur les variations de l'élimination du Rouge FBB.

Pour une réponse maximale de 97,87 %, avec une désirabilité égale à l'unité, les valeurs optimales des trois facteurs sont : [FeCl₃]= 31,92 mg/L, [Cm]= 2,70 ml/L et pH =5,41.



CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général du traitement physicochimique des eaux a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de quelques matériaux synthétiques et/ou naturels, alternatifs aux coagulants-floculants conventionnels. Il s'agit :

- des polymères inorganiques : chlorure polyferrique (PFC), sulfates polyferrique (PFS(A)/ PFS(B)) et sulfate de magnésium polyferrique (PFMS),
- de l'argile locale modifiée,
- du mucilage de la cannelle,
- des mucilages de graines de lin et de graines de psyllium.

Les expérimentations, conduites à l'aide d'un jar-test, ont été réalisées sur des solutions aqueuses synthétiques de colorants modèle (bleu de méthylène) et de l'industrie du textile (rouge FBB et rouge Congo) en milieu dilué.

❖ Préparation /synthèse des coagulants et floculants

- L'argile brute, prélevée d'une région près de Biskra, a été broyée, tamisée (fractions < 50 μm) puis séchée à 105 °C. L'argile séchée obtenue est mise en contact avec NaCl 0,1 M. Après plusieurs cycles de saturation-centrifugation puis des cycles de lavages, l'argile homo-ionique sodique est maintenue en suspension dans l'eau distillée.

- La poudre de la Cannelle, procurée d'une supérette de la ville de Batna, a été tamisée puis mise en solution aqueuse. Après chauffage de la suspension à 80 °C sous agitation, la solution est filtrée et le mucilage obtenu est conservé à 4 °C. Le même mode opératoire a été adopté pour la préparation des deux autres mucilages à partir des graines de lin et de psyllium.

- Le sulfate polyferrique PFS(A) a été préparé à chaud (méthode conventionnelle), alors que la forme B du même polymère (PFS(B)) a été synthétisée avec succès à partir du sulfate ferrique à température ambiante (nouvelle méthode). En utilisant le même procédé, le coagulant composite sulfate de magnésium polyferrique PFMS(B) a été obtenu par addition du sulfate de magnésium à la préparation de PFS(B).

❖ Caractérisation des coagulants et floculants préparés/synthétisés

Les analyses physicochimiques ont été réalisées par différentes techniques analytiques.

- L'argile sodique, présentant une teneur élevée en silice à tendance aluminique, est caractérisée par une structure mésoporeuse et des paramètres texturaux (surface spécifique, volume et diamètre des pores) légèrement supérieurs à ceux de l'argile brute. La présence du quartz (SiO_2) et de la calcite a été confirmée par l'analyse DRX, alors que la IR-TF a montré les bandes caractéristiques des argiles. Le MEB couplé au détecteur EDX a par ailleurs permis d'obtenir des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) importantes.

- Les analyses DRX et IR-TF ont permis de mettre évidence la nature quasi-amorphe du mucilage de la cannelle et la présence de plusieurs groupes fonctionnels, notamment -OH et -COOH, indiquant la nature complexe de cet extrait, constitué principalement de carbohydrates.

- En ce qui concerne les matériaux PFS(A), PFS(B) et PFMS(B), ayant une structure tétraédrique, leurs spectres IR ont montré de fortes ressemblances, avec plusieurs pics dont les principaux ont été attribués aux liaisons S=O, O-H, Fe-O-Fe, Mg-OH et Fe-O-Mg. Contrairement au PFS(B), de morphologie cristalline, le PFS(A) est caractérisé par une structure amorphe avec des traces de cristallinité.

Quant au PFMS(B), sa morphologie cristalline à orientation aléatoire est nettement distincte. D'après les analyses DRX, les deux sulfate poly-ferriques (PFS(A) et PFS(B)) se distinguent également par la présence d'une phase majeure similaire « $\text{FeFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ».

❖ **Performances du système *coagulant-floculant* : $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ -mucilage de la cannelle** **(Élimination du colorant Rouge FBB)**

La combinaison du mucilage de la cannelle avec les coagulants inorganiques s'est avérée très efficace pour la réduction de la couleur des solutions. Le taux d'élimination du colorant textile a augmenté de 81% (sans mucilage) à 96% dans le cas de FeCl_3 et de 77% à 95% avec AlCl_3 (en présence du mucilage). En termes de comparaison du pouvoir floculant, les résultats de l'analyse statistique (ANOVA à un facteur) a montré qu'il n'y avait aucune différence significative entre l'efficacité des mucilages de la cannelle, des graines de lin et des graines de psyllium ($P > 0,05$). Il est à noter que l'activité floculante des deux derniers mucilages a été bien démontrée par de nombreux chercheurs.

Les expérimentations réalisées ont également permis de montrer que les conditions optimales de l'élimination maximale du rouge FBB à 15 mg/L (> 94% pour les deux coagulants) étaient les suivantes : dose de coagulant 30,0 mg/L, dose de floculant 2,0 ml/L, pH 6,5 pour AlCl_3 et 5,5 pour FeCl_3 . En outre, l'élimination maximale du colorant exigeait d'autres conditions relatives au mélange rapide (200 tr/min), au mélange lent (45 tr/min), au temps de mélange (15 min) et au temps de décantation (30 min). Les valeurs de l'indice de volume des boues (IVB) obtenues se situaient dans les plages [30–52 mL/g] et [34–54 mL/g] respectivement pour FeCl_3 et AlCl_3 , ce qui indiquait une bonne décantation.

Quant au mécanisme réactionnel, ce système fait essentiellement intervenir des processus d'adsorption et d'interaction de coordination (complexation). Ces deux mécanismes, qui dépendent fortement du pH du milieu, peuvent se conjuguer pour conduire à la décoloration presque totale des solutions du rouge FBB.

❖ **Performances du système argile sodique-mucilage de la cannelle** **(Élimination du bleu de méthylène (BM))**

Les premiers tests concernant l'efficacité des argiles ont permis de constater que l'activité coagulante de l'argile sodique été plus élevée que celle de l'argile brute.

En outre, nous avons pu montrer que plusieurs paramètres opératoires, tels que la dureté de l'eau, le pH, la concentration du colorant, le temps de mélange rapide, présentent un impact important sur l'élimination du bleu de méthylène par le système Na-argile/mucilage de la cannelle :

- Les résultats obtenus, avec les deux argiles, ont montré que l'augmentation de la dureté de l'eau traitée conduit à une hausse importante du taux d'élimination de BM. Ainsi, quand on passe d'une dureté de 4°F à 32°F, le rendement croît de 25 % à 87 % et de 35 % et 98 % avec l'argile brute et l'argile sodique, respectivement. Ceci a été attribué à la présence des cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} .
- Le système appliqué semble être très efficace ($R\% > 98\%$) sur toute la plage étudiée du pH [2-9], mais beaucoup plus ($\approx 100\%$) dans les milieux très acides ($\text{pH} < 4$).
- Un mélange rapide durant 15 secondes était suffisant pour éliminer plus de 94% de MB de la solution. La vitesse de mélange rapide a donc favorisé les interactions colorant/Na-argile, ce qui a entraîné la formation rapide des floccs durant la première minute de contact.
- Les milieux aquatiques très colorés semblent inhiber légèrement l'efficacité du procédé de coagulation-floculation par le système appliqué.

Signalons également que les essais sans flocculant indiquaient que la suspension d'argile sodique était capable d'éliminer environ 38 % de MB pendant les 5 premières minutes de décantation et qu'une augmentation du temps de sédimentation de 5 à 90 minutes entraînait une croissance progressive du rendement de décoloration des solutions d'environ 38 % à 73 %.

❖ **Pouvoir coagulant-floculant des sulfates polyferriques PFS(A), PFS(B) et PFMS(B)** **(Élimination du rouge Congo)**

La comparaison du pouvoir coagulant-floculant des sulfates polyferriques A et B, dans les mêmes conditions expérimentales, a révélé que le coagulant PFS(A) présente de meilleures performances d'élimination du rouge Congo que PFS(B).

- À pH optimale, le PFS(B) à 1,0 ml/L dégrade 98 % du colorant, alors que le PFMS(B) l'élimine avec le même taux avec une dose de 0,4 ml/L seulement. Au cours de la préparation de PFMS(B), de nouvelles polymérisations sont produites, ce qui a fort probablement généré de nouvelles liaisons chimiques, conduisant à la formation d'un polymère complexe de fer et de magnésium. Les longues chaînes moléculaires de PFMS portent des charges positives de haute densité et fournissent ainsi des sites appropriés pour différentes interactions avec les molécules du colorant et la formation, par la suite, des floccs. Ceci mène à envisager que le coagulant PFMS(B) associe l'effet de coagulation de l'espèce hydrolytique Fe (III) chargée positivement et l'effet d'agrégation de l'espèce magnésium.
- Les résultats ont aussi montré que PFS(A) et PFMS(B) produisaient des floccs de meilleure qualité ; des floccs plus gros avec une vitesse de sédimentation plus rapide que ceux de PFS(B).

❖ **Optimisation des variables d'élimination du rouge FBB** **par le plan de surface de réponse "Box Behnken"**

Dans cette dernière étape de notre travail, nous avons fait recours à la méthode des plans d'expériences afin de mieux organiser les expériences de coagulation floculation par le système FeCl_3 -mucilage de la

cannelle, d'optimiser les conditions opératoires et de chercher surtout à ne faire que les bonnes expériences, qui vont nous apporter les meilleures informations expérimentales que nous puissions espérer. Dans ce contexte, l'étude et l'application de la méthodologie de surface de réponse (Box-Behnken), contenant plusieurs étapes y compris l'analyse de la variance (ANOVA), et l'optimisation des facteurs influents par la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) et par la fonction de désirabilité ont été réalisées dans un domaine bien défini.

D'après les résultats obtenus, correspondant aux objectifs souhaités, les facteurs les plus influents à savoir le pH, la dose du coagulant et la dose du mucilage étaient bien optimisés.

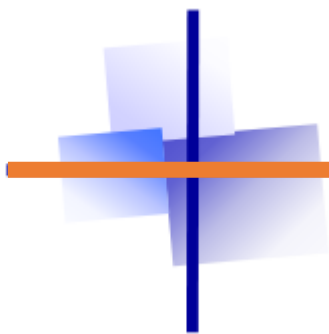
Par ailleurs, les courbes d'isoréponses et des surfaces de réponses du rendement d'élimination (R%) ont permis une meilleure visualisation de l'optimisation de ces trois facteurs clés (pH, Cm, [FeCl₃]).

Pour une réponse maximale de 97,87 %, avec une désirabilité égale à l'unité, les valeurs optimales des trois facteurs étaient : [FeCl₃]= 31,92 mg/L, [Cm]= 2,70 ml/L et pH =5,41.

Sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que l'utilisation du mucilage de la cannelle comme biofloculant naturel, disponible et économique, peut constituer une alternative intéressante aux floculants synthétiques classiques. Il en est de même pour les coagulants naturels (argiles brute et modifiée) et synthétiques (PFS(A), PFS(B) et PFMS(B)).

De nombreuses études complémentaires seraient néanmoins nécessaires afin de pouvoir proposer l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans le traitement des eaux usées et/ou les eaux de surfaces destinées à la production d'eau de consommation. Il s'agit, entre autres, d'étudier :

- l'influence de la température et de la force ionique sur la performance de la coagulation-floculation.
- la performance des matériaux utilisés pour l'élimination des métaux ou d'autres polluants et la réduction de la turbidité.
- leur efficacité vis-à-vis des effluents industriels et des eaux de rejets.



RÉFÉRENCES

BIBLIGRAPHIQUES

Références

- Acevedo, N. I. A., Rocha, M. C. G., & Bertolino, L. C. (2017). Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. *Ceramica*, 63(366), 253–262. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633662045>.
- Achak, M., Ouazzani, N., Yaacoubi, A., & Mandi, L. (2008). Modern olive mill effluent characterization and their treatment by coagulation-flocculation using lime and aluminium sulphate. *Revue Des Sciences de l'Eau*, 21(1), 53–67. <https://doi.org/10.7202/017930ar>.
- Adosinda, M., Martins, Lima, N., Silvestre, A.J.D., & Queiroz, M. J. (2003). Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes. *Chemosphere*, 52, 967–973. [https://doi:10.1016/S0045-6535\(03\)00286-8](https://doi:10.1016/S0045-6535(03)00286-8).
- Aitcheikh, A., Boutaleb, N., Bahlaouan, B., Bennani, M., Lazar, S., & El Antri S. (2018). Utilisation d'un lit fixe d'origine naturelle pour le traitement biologique d'effluents laitiers. *Déchets Sciences et Techniques*, 78. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.3881>.
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review. *Global Nest Journal*, 6(1), 222–230.
- Ali, E. N., Muyibi, S. A., Salleh, H. M., Salleh M. R. M., & Alam, Md. Z. (2009). Moringa oleifera seeds as natural coagulant for water treatment. Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC 13 2009, Hurghada, Egypt.
- Alvarado -C, J.A., Balsiger, B., Rollin, S., Jakob, A., & Burger M. (2014). Radioactive and chemical contamination of the water resources in the former uranium mining and milling sites of Mailuu Suu (Kyrgyzstan). *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.018>
- Alves de Lima, R. O., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., de Palma Oliveira, D., & Aragão Umbuzeiro, G. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 626(1–2), 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.08.002>.
- Amiard, J-C. (2011). Les risques chimiques environnementaux. Methods d'évaluation et impacts sur les organismes. Editeur : *lavoisier / tec et doc*.
- Amirtharajah, A. (1988) Some Theoretical and Conceptual Views of Filtration. American Water Works Association, 80, (12) 36-46.
- Andrade, L. A., Nunes, C. A., & Pereira, J. (2015). Relationship between the chemical components of taro rhizome mucilage and its emulsifying property. *Food Chemistry*, 178, 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.094>.

- Aouni, A., Fersi, C., Cuartas-Uribe, B., Bes-Pía, A., Alcaina-Miranda, M. I., & Dhahbi, M. (2012). Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, 297, 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.022>.
- Avlonitis, S. A., Poullos, I., Sotiriou, D., Pappas, M., & Moutesidis, K. (2008). *Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration*. 221, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.082>.
- AWWA Staff. (2011). Operational Control of Coagulation and Filtration Processes. *American Water Works Association, 3ème édition*.
- Ayed, L., Chaieb, K., Cheref, A., & Bakhrouf, A. (2009). Biodegradation of triphenylmethane dye Malachite Green by *Sphingomonas paucimobilis*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25(4), 705–711. <https://doi.org/10.1007/s11274-008-9941-x>.
- Baize, D. (2009). Éléments traces dans les sols - Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA, n°57*, 63–72.
- Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., & Ichou, Y. A. (2008). Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3), 1054–1059. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.080>.
- Baudin, I., Rodrigues, J., & Huet, S. (2005). Optimisation du procédé de clarification Utilisation des Polymères Cationiques : Agence de l'Eau Seine Normandie
- Benfield, L. D., Judkins, J. F., & Weand, B. L. (1982). Process chemistry for water and wastewater treatment. ISBN : 0137229755 9780137229758.
- Begum, A., Harikrishna, S., & Khan, I. (2009). Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka. *International Journal of ChemTech Research*, 1(2), 245–249.
- Behbahani, A. B., Yazdi, F. T., Shahidi, F., Hesarinejad, M. A., Mortazavi, S. A., & Mohebbi, M. (2017). Plantago major seed mucilage: Optimization of extraction and some physicochemical and rheological aspects. *Carbohydrate Polymers*, 155, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.051>.
- Bekkouche, B.Z. (2006). Récupération de matériaux lourds par l'argile de maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb. Mémoire de magister, Université d'Oran.
- Belghyti, D., Guamri, Y. E. L., Ztit, G., Lahcen, M., & Maroc, K. (2009). Caractérisation physico-chimique des eaux usées d'abattoir en vue de la mise en œuvre d'un traitement adéquat : cas de Kénitra au Maroc. *Afrique Science*, 5(2), 199 - 216.
- Ben-Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, Da., Chekir-Ghedira L., & R., Mosrati. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la

- toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24 (3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- Bensefa-colas, L., Andujar, P., & Descatha, A. (2011). Intoxication Par Le Mercure. Mercury Poisoning. *La Revue de médecine interne*, 32, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.revmed.2009.08.024>.
- Bentahar, Y. (2017). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- Bhuptawat, H., Folkard, G. K., & Chaudhari, S. (2007). Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating Moringa oleifera seed coagulant. 142, 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.044>.
- Birjandi, N., Younesi, H., Bahramifar, N., Ghafari, S., Zinatizadeh, A. A., & Sethupathi, S. (2013). Optimization of coagulation-flocculation treatment on paper-recycling wastewater: Application of response surface methodology. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(12), 1573–1582. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.797307>.
- Biswas, M. M., Taylor, K. E., Bewtra, J. K., & Biswas, N. (2007). Enzymatic Treatment of Sulfonated Aromatic Amines Generated from Reductive Degradation of Reactive Azo Dyes. *Water Environment Research*, 79(4), 351–356. <https://doi.org/10.2175/106143006x111727>.
- Black, A.P. (1934). Coagulation with iron compounds, *American Water Works Association*, 26 (11), 1713-1718. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1934.tb14402.x>.
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.084>.
- Boeglin, J. C., & Roubaty, J-L. (2007). Pollution industrielle de l'eau Caractérisation, classification, mesure, *Techniques de l'Ingénieur*, g1210, 1-12 V2.
- Bouna, L., Rhouta, B., Daoudi, L., Maury, F., Amjoud, M., Senocq, F., & Aït Aghzzaf, A. (2012). Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from Agadir basin (Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 60(3), 278–290. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600305>.
- Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques.
- Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.

- Bratby, J. (2006). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. In *Water* 21. <https://doi.org/10.2166/9781780407500>.
- Brito, I. P., Almeida, E. P., Neves, G. A., Menezes, R. R., Silva, V. J., & Santana, L. N. L. (2015). Avaliação de novos depósitos de argilas do Estado da Paraíba visando sua aplicação como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica*, 61(360), 391–398. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613601926>.
- Buraud, F. (2011). Alumina contre aluminium et maladie d'Alzheimer. *Revue d'Homeopathie*, 2(1), 12–16. [https://doi.org/10.1016/S1878-9730\(11\)70055-X](https://doi.org/10.1016/S1878-9730(11)70055-X).
- Cai, W., Gu, X., & Tang, J. (2008). Extraction, purification, and characterization of the polysaccharides from *Opuntia milpa alta*. *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 403–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.06.008>.
- Campdelacreu, J. (2014). Parkinson's disease and Alzheimer disease: environmental risk factors. *Neurología*, 29(9), 541–549. <https://doi.org/10.1016/j.nrleng.2012.04.022>.
- Cardot, C. (1999). Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. *Ellipses Edition*. ISBN 2-7298-5981-0.
- Cenens, J., & Schoonheydt, R. A. (1988). Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension. *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 214–224. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360302>.
- Cervantes-Martínez, C. V., Medina-Torres, L., González-Laredo, R. F., Calderas, F., Sánchez-Olivares, G., Herrera-Valencia, E. E., ...& Rodríguez-Ramírez, J. (2014). Study of spray drying of the Aloe vera mucilage (*Aloe vera barbadensis* Miller) as a function of its rheological properties. *LWT - Food Science and Technology*, 55(2), 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.026>.
- Chadwick, G. G., & Brocksen, R.W. (1969). Accumulation of dieldrin by fish and selected fish-food organisms. *The Journal of Wildlife Management*, 33(3), 693-700.
- Chapman, D. L. (1913). LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science Series 6*. 25, (148), 475-481.
- Chen, W., Zheng, H., Teng, H., Wang, Y., Zhang, Y., Zhao, C., & Liao, Y. (2015). Enhanced coagulation-flocculation performance of iron-based coagulants: Effects of PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} modifiers. *PLoS ONE*, 10(9), 1–20. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0137116>.
- Chorom, M., & Rengasamy, P. (1995). Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type. *European Journal of Soil Science*, 46 (4), 657-665. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01362.x>.

- Choy, S. Y., Prasad, K. M. N., Wu, T. Y., Raghunandan, M. E., & Ramanan, R. N. (2014). Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(11), 2178–2189. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>
- Clescerl, L. S., Greenberg, Eaton, A.E., A.D. (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *Publisher: Amer Public Health Assn*, ISBN: 0875532357,9780875532356.
- Cognard, J., & Phan, T. H. (1981). Molecular Crystals and Liquid Crystals Colorants Anthraquinoniques Stables de Parametre D ' Ordre Eleve en Solution Dans les Cristaux Liquides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 70 (1), 1-19.
- Combes, R. D., & Haveland-Smith, R. B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 98(2), 101–243. [https://doi.org/10.1016/0165-1110\(82\)90015-X](https://doi.org/10.1016/0165-1110(82)90015-X).
- Corti, M. C., Gaziano, M., & Hennekens, C. H. (1997). Iron status and risk of cardiovascular disease. *Annals of Epidemiology*, 7(1), 62–68. [https://doi.org/10.1016/S1047-2797\(96\)00112-3](https://doi.org/10.1016/S1047-2797(96)00112-3).
- De Reguardati, S., & Barthe, W. (2012). Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques. <https://docplayer.fr/27293961-Les-colorants-organiques-utilises-en-teinturerie-aspects-physico-chimiques.html>.
- Crini G., & Badot, P.M. (2007). Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p.
- Derjaguin, B. & Landau, L. D. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes *Acta Physicochim, URSS*, 14, 733-762.
- De Souza, M. T. F., de Almeida, C. A., Ambrosio, E., Santos, L. B., Freitas, T. K. F. de S., Manholer, D. D., ...& Garcia, J. C. (2016). Extraction and use of *Cereus peruvianus* cactus mucilage in the treatment of textile effluents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.009>.
- Desjardins, R. (1997). Le traitement des eaux . 2ème édition, Editeur Presses internationals polytechniques. ISBN: 2553006438.
- Desjardins, C. (1999). Simulation et étude en laboratoire de la floculation lestée (ACTIFLO) à l'aide d'une procédure modifiée de jar test. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal.
- Djelloul, B., Driss, A.T., & Djillali, B. (2014). Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien. *Revue science des matériaux*. N°02, pp.23-34.

- Dihang, M. D. (2007). Mécanismes de Coagulation et de Flocculation de Suspensions d'argiles Diluées Rencontrées En Traitement Des Eaux. Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2).
- Ebeling, J. M., Sibrell, P. L., Ogden, S. R., & Summerfelt, S. T. (2003). Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. *Aquacultural Engineering*, 29(1–2), 23–42. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(03\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(03)00029-3).
- El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1181–1189. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>.
- Elsamrani, A. (2003). Traitement des eaux pluviales par coagulation-flocculation: spéciation des éléments traces, influence des anions complexants et recherche sur le devenir des boues à partir du système de silice-phosphate-FeCl₃. Thèse de doctorat, Université de Lorraine
- Eren, E., & Afsin, B. (2008). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes and Pigments*, 76(1), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.019>
- Faccio, C., Machado, R. A. F., De Souza, L. M., Zoldan, S. R., & Quadri, M. G. N. (2015). Characterization of the mucilage extracted from jaracatiá (*Carica quercifolia* (A. St. Hil.) Hieron). *Carbohydrate Polymers*, 131, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.015>.
- Fagel N. (2005). Cours Géologie des argiles. Département de Géologie, Université de Liège.
- Fan, M., Sung, S., Brown, R. C., Wheelock, T. D., & Laabs, F. C. (2002). Synthesis, characterization, and coagulation of polymeric ferric sulfate. *Journal of Environmental Engineering*, 128(6), 483–490. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:6\(483\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:6(483))
- Fan, M., Brown, R. C., Sung, S. W., Huang, C.-P., Ong, S. K., & van Leeuwen, J. H. (2003). Comparisons of Polymeric and Conventional Coagulants in Arsenic(V) Removal. *Water Environment Research*, 75(4), 308–313. <https://doi.org/10.2175/106143003x141114>
- Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38(8), 2043–2052. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034>

- Fil, B. A., Özmetin, C., & Korkmaz, M. (2012). Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(10), 3184–3190. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3184>
- Fil, B. A., Yilmaz, M. T., Bayar, S., & Elkoca, M. T. (2014). Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 171–182. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100016>
- Flogeac, K., Guillon, E., Aplin-court, M., Marceau, E., Stievano, L., Beaunier, P., & Frapart, Y.-M. (2005). Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). *Agron. Sustain. Dev.* 25, 345–353. <https://doi.org/10.1051/agro:2005037>.
- Freitas, T. K. F. S., Oliveira, V. M., de Souza, M. T. F., Geraldino, H. C. L., Almeida, V. C., Fávaro, S. L., & Garcia, J. C. (2015). Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. *Industrial Crops and Products*, 76, 538–544. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>.
- Garg, V. K., Gupta, R., Yadav, A. B., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89(2), 121–124. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00058-0)
- Garg, V. K., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: A case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments*, 62(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.016>
- Gaujous, D. (1995). La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Tec & Doc Lavoisier, Paris, France, 217 p.
- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295 – 300
- Gita, S., Hussan, A., & Choudhury, T. G. (2017). Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. *Environment & Ecology*, 35(3C), 2349–2353.
- Golob, V., Vinder, A., & Simonič, M. (2005). Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67(2), 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.11.003>
- Gourouza, M., Natatou, I., & Boos, A. (2011). Physico-Chemical characterisation of Sabon-Karré's Clay. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2(4), 415–422.
- Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 9(1), 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphys:019100090045700>.

- Goupy, J. & Creighton, L. (2006). Introduction aux plans d'expériences. *Dunod, Paris, 3ème édition. ISBN 2 10 049744 8.*
- Grahame, D. C. (1947). The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews, 41*(3), 441–501. <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>
- Graham et al. (1998). Preparation and uses of polyferric sulphate. US5785862A
- Gregory, J., & Duan, J. (2001). Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry, 73*(12), 2017–2026. <https://doi.org/10.1351/pac200173122017>
- Grim, R.E. (1959). Physico-chemical properties of soil: clay minerals. *Journal of soil mechanics and foundation Division. ASCE* , 85(2), 1 -17.
- Hamieh, T. (2018). Théorie de la double couche électrique et stabilité colloïdale. <https://www.researchgate.net/publication/323445291>
- Han, Y. L., Gao, J., Yin, Y. Y., Jin, Z. Y., Xu, X. M., & Chen, H. Q. (2016). Extraction optimization by response surface methodology of mucilage polysaccharide from the peel of *Opuntia dillenii* haw. Fruits and their physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers, 151*, 381–391. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.085>.
- Harrat, M. (2007). Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt. Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbah Ouargla.
- Hartemann, P. (2004). Contamination des eaux en milieu professionnel. *EMC - Toxicologie-Pathologie, 1*(2), 63–78. <https://doi.org/10.1016/j.emctp.2003.12.002>.
- Hecini, L. (2016). Incidence de la Coagulation-Floculation des eaux sur l'élimination de la matière organique aromatique en présence de sels calciques, sulfatés et phosphatés. Thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider - Biskra.
- Helmholtz, H. (1879). Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der physik.* <https://doi.org/10.1002/andp.18792430702>.
- Hendrich, S., & Brown, R. C. (2001). *Toxicity evaluation of polymeric ferric sulphate Maohong Fan Shih-wu Sung Semakaleng Lebepe-Mazur Ronald Myers Gary Osweiler. 1*(4), 464–471.
- Hong-xiao, T., & Stumm, W. (1987). The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species—II. Preformed polymers in various concentrations. *Water Research, 21*(1), 123-128.
- Hu, Q. H., Qiao, S. Z., Haghseresht, F., Wilson, M. A., & Lu, G. Q. (2006). Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 45*(2), 733–738. <https://doi.org/10.1021/ie050889y>.

- Hunter, R. J. (1981). Zeta potential in colloid science principles and applications. *Academic Press*, ISSN 0305-9723.
- Islam, A. M., Chowdhry, B. Z., & Snowden, M. J. (1995). Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62(2-3), 109-136. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00276-V](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00276-V).
- Jami, M. S., Mel, M., Ariff, A. R. M., & Abdulazeez, Q. M. (2018). Investigation of bioflocculant as dewatering aid in sludge treatment. *IJUM Engineering Journal*, 19(1), 15-23. <https://doi.org/10.31436/ijumej.v19i1.735>
- Jiang, J. Q., & Graham, N. J. D. (1998). Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - A review. *Water SA*, 24(3), 237-244.
- Jiang, J. Q. (2001). Development of coagulation theory and pre-polymerized coagulants for water treatment. *Separation and Purification Methods*, 30(1), 127-141. <https://doi.org/10.1081/SPM-100102986>
- Jiang, J. Q., Zeng, Z., & Pearce, P. (2004). Preparation and use of modified clay coagulants for wastewater treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158(1), 53-65. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044833.75579.8b>
- Jin, H. J., Kim, J. H., Kim, J. E., Ye, Y. M., & Park, H. S. (2011). Occupational asthma induced by the reactive dye synozol red-K 3BS. *Allergy, Asthma and Immunology Research*, 3(3), 212-214. <https://doi.org/10.4168/aair.2011.3.3.212>
- Jun, H. K., Kim, J. S., No, H. K., & Meyers, S. P. (1994). Chitosan as a Coagulant for Recovery of Proteinaceous Solids from Tofu Wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(8), 1834-1838. <https://doi.org/10.1021/jf00044a050>
- Kang, L.-S., & Cleasby, J.L. (1995). Temperature Effects on Flocculation Kinetics Using Fe(III) Coagulant. *Journal of Environmental Engineering*, 121(12), 893-901.
- Kean, T., & Thanou, M. (2010). Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62(1), 3-11. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.09.004>
- Khan, S. & Malik, A. (2014). « Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater, Chapter 4 » https://doi.org/10.1007/978-94-007-7890-0_4
- Khenifi, A. (2010). Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- kuete,V . (2017). Medicinal spices and vegetables from africa. Academic Press.
- Lafont, U. (2003). Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface. Thèse de doctorat, Université Montpellier II.

- La Mer, V. K. & Healy, T. W. (1963) The role of filtration in investigating flocculation and redispersion of colloidal dispersions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 67(11), 2417-2420. <https://doi.org/10.1021/j100805a038>
- Landner, L., Lindström, K., Karlsson, M., Nordin, J., & Sörensen, L. (1977). Bioaccumulation in fish of chlorinated phenols from kraft pulp mill bleachery effluents. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 18(6), 663-673. <https://doi.org/10.1007/BF01691977>
- Langelier, W. F., & Ludwig, H. F. (1949). Mechanism of Flocculation in the Clarification of Turbid Waters. *Journal - American Water Works Association*, 41(2), 163-181. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1949.tb18692.x>
- Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T., & Poh, B. T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370-386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.109>.
- Lei, G., Ma, J., Guan, X., Song, A., & Cui, Y. (2009). Effect of basicity on coagulation performance of polyferric chloride applied in eutrophicated raw water. *Desalination*, 247(1-3), 518-529. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.026>.
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C., & Tang, H. (2006). Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technology*, 168(2), 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.003>.
- Liao, Y., Tang, X., Yang, Q., Chen, W., Liu, B., Zhao, C., Zhai, J., & Zheng, H. (2017). Characterization of an inorganic polymer coagulant and coagulation behavior for humic acid/algae-polluted water treatment: polymeric zinc-ferric-silicate-sulfate coagulant. *RSC Advances*, 7(32), 19856-19862. <https://doi.org/10.1039/C7RA00232G>.
- Liu, T. K., & Chin, C. J. M. (2009). Improved coagulation performance using preformed polymeric iron chloride (PICI). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(1-3), 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.029>.
- Liu, C., He, Y., Li, F., & Wang, H. (2013a). Preparation of poly ferric sulfate and the application in micro-polluted raw water treatment. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 1(3), 210-218. <https://doi.org/10.1080/22243682.2013.835120>.
- Liu, Z., Li, S., Zhang, H., Nie, F., & Wang, Q. (2013b). Preparation, characterization and coagulation behaviour of a novel inorganic coagulant - Polyferric(iii)-magnesium(ii) sulfate. *Environment Protection Engineering*, 39(3), 57-71. <https://doi.org/10.5277/epel30305>.
- Liu, L., Wu, C., Chen, Y., & Wang, H. (2017). Preparation, characterization and coagulation behaviour of polyferric magnesium silicate (PFMSi) coagulant. *Water Science and Technology*, 75(8), 1961-1970. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.087>.

- López, C., Valade, A., Combourieu, B., Mielgo, I., Bouchon, B., & Lema, J. M. (2004). Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ ^1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry. *Analytical Biochemistry*, 335, 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2004.08.037>
- Lourenço, A., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., Cayre, O. J., & Rasteiro, M. G. (2018). Anionic Polyelectrolytes Synthesized in an Aromatic-Free-Oils Process for Application as Flocculants in Dairy-Industry-Effluent Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(49), 16884–16896. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03546>.
- Majdy, I., Cherkaoui, E., Nounah, A., & Khamar M. (2015). Le traitement physico-chimique par coagulation-floculation des rejets des eaux usées de la ville de Salé. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6 (3), 834-839.
- Mani, S., & Bharagava, R. N. (2018). "Textile Industry Wastewater Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches" Chapter 3 in *Recent Advances in Environmental Management*, 47-69.
- Marchand, M. (1989). Contamination of continental waters by organic micropollutants. *Revue Des Sciences de l'Eau*, 2(2), 229–264. <https://doi.org/10.7202/705030ar>.
- Marchand, M. (2003). Les pollutions marines accidentelles. Au-delà du pétrole brut, les produits chimiques et autres déversements en mer. *Annales des Mines, Responsabilité & Environnement*, 70-92.
- Mattson, B. Y. S. (1928). Cataphoresis and the Electrical Neutralization of Colloidal Material. *Physical Chemistry*, 32 (10), 1532-155.2.
- Moradi, M., Ghanbari, F., & Minaee Tabrizi, E. (2015). Removal of acid yellow 36 using Box-Behnken designed photoelectro-Fenton: a study on removal mechanisms. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 97(6), 700–709. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1060975>.
- Mirbahoush, S. M., Chaibakhsh, N., & Moradi-Shoeili, Z. (2019). Highly efficient removal of surfactant from industrial effluents using flaxseed mucilage in coagulation/photo-Fenton oxidation process. *Chemosphere*, 231, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.118>.
- Mishra, A., Agarwal, M., Bajpai, M., Rajani, S., & Mishra, R. P. (2002). Plantago psyllium mucilage for sewage and tannery effluent treatment. *Iranian Polymer Journal*, 11(6), 381–386.
- Mishra, A., Yadav, A., Agarwal, M., & Bajpai, M. (2004). Fenugreek mucilage for solid removal from tannery effluent. *Reactive and Functional Polymers*, 59(1), 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.08.008>.

- Mishra, A., & Bajpai, M. (2005). Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *Journal of Hazardous Materials*, 118(1-3), 213-217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.003>.
- Mishra, A., & Bajpai, M. (2006). The flocculation performance of Tamarindus mucilage in relation to removal of vat and direct dyes. *Bioresource Technology*, 97(8), 1055-1059. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.049>.
- Morales-Carrera, (2008). Caracterização tecnológica das argilas da península de santa elena, equador: viabilidade de suas utilizações industriais. Thèse de doctorat.
- Mudenur, C., Sorokhaibam, L. G., Bhandari, V. M., Raja, S., & Ranade, V. V. (2016). Green Approach to Dye Wastewater Treatment Using Biocoagulants. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(5), 2495-2507. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01553>.
- Ndabigengesere, A., & Subba Narasiah, K. (1998). Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. *Water Research*, 32(3), 781-791. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00295-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00295-9).
- Nemerow, N.L, (2007). Removal of Colloidal Solids. Chapter in *Industrial Waste Treatment/ Contemporary Practice and Vision for the Future*. <https://doi.org/10.1016/B978-012372493-9/50041-7>.
- Neumann, M. G., Gessner, F., Schmitt, C. C., & Sartori, R. (2002). Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(2), 254-259. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8654>.
- Novotny, V. (1994). *Water Quality: Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution*. New York: Van Nostrand-Reinhold Publishers. ISBN 978-0442005597.
- Ødegaard, H., Fettig J., & Ratnaweera, H.C. (1990). « Coagulation with Prepolymerized Metal Salts » in *Chemical water and wastewater treatment*. pp 189-220
- Øllgaard, H., Frost, L., Galster, J., & Hensen, O. C. (1998). Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects. *Danish Environmental Protection Agency*. Retrieved from <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/1999/87-7909-548-8/pdf/87-7909-546-1.pdf>.
- Ondarza, P. M., Haddad, S. P., Avigliano, E., Miglioranza, K. S. B., & Brooks, B. W. (2019). Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: Implications for protected areas influenced by urbanization. *Science of the Total Environment*, 649, 1029-1037. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.383>.
- O'Melia, C.R., Gray, K. A., & Yao, C. (1989). *Polymeric inorganic coagulants*. Édition American Water Works Association (AWWA). ISBN 0-89867-488-3.

- Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479–491. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4)
- Pal, S., & Meena, P. L. (2014). Green Materials for Removal of Dyes Present in Wastewater. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(12), 5–8.
- Pallier, V. (2008). Elimination de l’Arsenic par Coagulation Floculation et Electrocoagulation d’Eaux Faiblement Minéralisées. Thèse Doctorat, Université de Limoges. Ecole Doctorale Science - Technologie – Santé, Faculté des Sciences et Techniques.
- Park, H.S., Kim, Y.J., Lee, M.K., & Hong, C.S. (1989). Occupational Asthma and IgE Antibodies to Reactive Dyes. *Yonsei medical journal*, 30(3), 298- 304.
- Parsons, S.A., & B. Jefferson (2006). Introduction to Potable Water Treatment Processes. *Edition Blackwell*, ISBN: 978-1-4051-2796-7.
- Patel, H., & Vashi, R. T. (2012). Removal of Congo red dye from its aqueous solution using natural coagulants. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(2), 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.12.003>.
- Petera, B., Delattre, C., Pierre, G., Wadouachi, A., Elboutachfaiti, R., Engel, E., ... Fenoradosoa, T. A. (2015). Characterization of arabinogalactan-rich mucilage from *Cereus triangularis* cladodes. *Carbohydrate Polymers*, 127, 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.001>.
- Pommerenk, P., Schafran, G.C. (2005). Adsorption of Inorganic and Organic Ligands onto Hydrous Aluminum Oxide : Evaluation of Surface Charge and the Impacts on Particle and NOM Removal during Water Treatment. *Environ. Sci. Technol*, 39(17), 6429–6434.
- Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., & Srhiri, A. (2016). Caractérisation physico-chimique d’une argile Marocaine. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(5), 1741–1750.
- Quispe, J., Concha, F., & Toledo, P. G. (2000). Discrete sedimentation model for ideal suspensions. *Chemical Engineering Journal*, 80(1–3), 135–140. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00082-4).
- Racine, B. (2012). Agrégation de nanoparticules d'oxydes métalliques dans divers milieux liquides .Mémoire de maître ès sciences (M.Sc.) Université De Sherbrooke.
- Ramakrishna, K., & Viraraghavan, T. (1997). Dye Removal Using Low Cost. *Water science technologie*, 36 (2-3), 189-196. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9)
- Ramli, S. F., & Abdul-Aziz, H. (2020). The Effects of Mixing Speed and Reaction Time on the Removal of Colour and Turbidity from Alor Pongsu Landfill Using Tin Tetrachloride. Chapter in Proceedings of AICCE’19 Transforming the Nation for a Sustainable Tomorrow. 1077-1089. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0>.

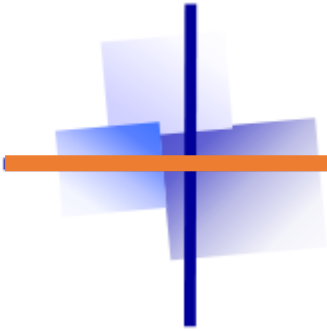
- Rhodes, S. L., & Ritz, B. (2008). Genetics of iron regulation and the possible role of iron in Parkinson's disease. *Neurobiology of Disease*, 32(2), 183–195. <https://doi.org/10.1016/j.nbd.2008.07.001>.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). Adsorption by powders and porous solids. *Academic Press*, Second edition. ISBN: 978-0-08-097035-6.
- Ruehrwein, R. A., & Ward, D. W. (1952). Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes. *Soil Science*, 73 (6), 485–492. <https://doi.org/10.1097/00010694-195206000-00007>.
- Samaké, D. (2009). Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, Université de Bamako.
- Seghairi, N., Koussa, M., & Achour, S. (2004). Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. *Larhyss Journal*, 3, 91–102.
- Semerjian, L., & Ayoub, G. M. (2003). High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 389–403. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00009-6).
- Senthilkumaar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K., & Subbhuraam, C. V. (2005). Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.027>.
- Sgroi, M., Vagliasindi, F.G.A., Snyder, S. A., & Roccaro, P. (2018). N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and Its Precursors in Water and Wastewater: A Review on Formation and Removal. *Chemosphere*, 191, 685–703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.089>.
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and Flocculation Physicochemical Treatment Processes. *Physicochemical Treatment Processes*, 3, 103–139. <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:103>.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C. G., & Bidleman, T. F. (2005). Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental Science and Technology*, 39(2), 409–420. <https://doi.org/10.1021/es049489c>.
- Shi, J., Zhang, Y., Zou, K., & Xiao, F. (2011). Speciation characterization and coagulation of poly-silica-ferric-chloride: The role of hydrolyzed Fe(III) and silica interaction. *Journal of Environmental Sciences*, 23(5), 749–756. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60471-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60471-8).
- Shim, Y. Y., Gui, B., Arnison, P. G., Wang, Y., & Reaney, M. J. T. (2014). Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) bioactive compounds and peptide nomenclature: A review. *Trends*

- in *Food Science and Technology*, 38(1), 5–20.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.011>.
- Sing, K. S. W., DEverett, . H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and application chemistry*, 57(4), 603–619. IUPAC.
<http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- Smoluchowski, M. v. (1917). Grundriß der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 21(3), 98–104. <https://doi.org/10.1007/BF01427232>.
- Song, Z., & Ren, N. (2008). Properties and coagulation mechanisms of polyferric silicate sulfate with high concentration. *Journal of Environmental Sciences*, 20(2), 129–134. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60020-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60020-0)
- Sotheeswaran, S., Nand, V., Matakite, M., & Kanayathu, K. (2011). Moringa oleifera and other local seeds in water purification in developing countries. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15 (2), 135-138.
- Stern, O. (1924). Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, 30, 508–516. <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
- Sun, T., Liu, L. L., Wan, L. L., & Zhang, Y. P. (2010). Effect of silicon dose on preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from oil shale ash. *Chemical Engineering Journal*, 163(1–2), 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.037>.
- Syafalni, R., Abdullah, I., Abustan, A. N. M. Ibrahim. (2013). Wastewater treatment using bentonite, the combinations of bentonitezeolite, bentonite-alum, and bentonite-limestone as adsorbent and coagulant. *International journal of environmental sciences*, 4 (3), 379-391.
- Taiwo, A. S., Adenike, K., & Aderonke, O. (2020). Efficacy of a natural coagulant protein from Moringa oleifera (Lam) seeds in treatment of Opa reservoir water, Ile-Ife, Nigeria. *Heliyon*, 6(1), e03335. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03335>.
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., & Wu, T. Y. (2016). Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>.
- Temuujin, J., Jadambaa, Ts., Burmaa, G., Erdenechimeg, Sh., Amarsanaa, J., MacKenzie, K.J.D. (2004). Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*, 30 (2), 251-255.
- Tetteh, E. K., & Rathilal, S. (2019). « Application of Organic Coagulants in Water and Wastewater Treatment » Chapter in Organic Polymers. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84556>.

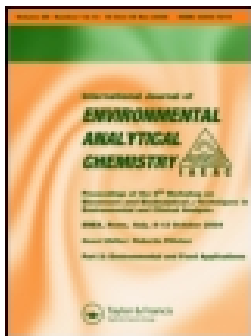
- Thomas, J., & Kuruvilla, K. M. (2012). Cinnamon. Chapter 10 in Handbook of herbs and spices. Woodhead Publishing.
- Ulbricht, C., Seamon, E., Windsor, R. C., Armbruster, N., Bryan, J. K., Costa, D., Giese, N., Gruenwald, J., Iovin, R., Isaac, R., Serrano, J. M. G., Tanguay-Colucci, S., Weissner, W., Yoon, H., & Zhang, J. (2011). An Evidence-Based Systematic Review of Cinnamon (*Cinnamomum* spp.) by the Natural Standard Research Collaboration. *Journal of Dietary Supplements*, 8(4):378–454. <https://doi.org/10.3109/19390211.2011.627783>.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. (1980). Ambient Water Quality Criteria for Nitrosamines. EPA 440/5-80-064.
- Vadivel, E., & Dabholkar, P. P. (2018). Isolation and Characterization of Mucilage from Cinnamon verum. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research*, 10(4), 213-216. <https://doi.org/10.25004/IJPSDR.2018.100402>.
- Valkovic, V. (2000) Radioactivity in the Environment. New York : Elsevier Science B.V. ISBN: 0444829547, 9780444829542.
- Van der woude, J.H.A., & de Bruyn P.L. (1983). Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solutions. I. Precipitation of amorphous iron hydroxide . *Colloids and surfaces*, 8(1) 56-78. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80072-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80072-9).
- Verwey, E. F. & Overbeek, J. Th. G. (1948). Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam.
- Vijayaraghavan, G., & Shanthakumar, S. (2015). Efficacy of Moringa oleifera and Phaseolus vulgaris (common bean) as coagulants for the removal of Congo red dye from aqueous solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(6), 1672–1677.
- Vishali, S., & Karthikeyan, R. (2014). Cactus opuntia (ficus-indica): an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent. *Desalination and Water Treatment*, 56(6), 1489–1497. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.945487>.
- Vladimir, C. R. (2009). Transport de colloïdes en milieu poreux : étude expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I.
- Wainwright, M. (2011). Dyes for the medical industry. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Applications of Dyes Volume 2 in Woodhead Publishing Series in Textiles*, 204-230. <https://doi.org/10.1533/9780857094919.2.204>.
- Wang, B., Shui, Y., Liu, P., & He, M. (2016). Preparation, characterization and flocculation performance of the inorganic–organic composite coagulant polyferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(4), 884–892. <https://doi.org/10.1002/jctb.5073>.

- Waring, D. R., & Hallas, G. (1990). The Chemistry and Application of Dyes. *Topics in applied chemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7715-3>.
- Wei, J. C., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Wang, Y., & Lu, L. (2009). Performance and mechanism of polyferric-quaternary ammonium salt composite flocculants in treating high organic matter and high alkalinity surface water. *Journal of Hazardous Materials*, *165*(1-3), 789-795. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.069>.
- Wei, Y. X., Bi, J. H., & Hou, M. L. (2010). Preparation of a novel flocculant-polyferric magnesium sulfate and its application in wastewater treatment. *Asian Journal of Chemistry*, *22*(6), 4907-4912.
- Wei, N., Zhang, Z., Liu, D., Wu, Y., Wang, J., & Wang, Q. (2015). Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *23*(6), 1041-1046. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.02.003>.
- Wei, Y., Dong, X., Ding, A., & Xie, D. (2016). Characterization and coagulation-flocculation behavior of an inorganic polymer coagulant - poly-ferric-zinc-sulfate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *58*, 351-356. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.004>.
- Wight, P. (2000). Xanthene Dyes. *Chapter in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. DOI: 10.1002/0471238961.2401142023090708.a01.
- Williams, C. J., Aderhold, D., & Edyvean, R. G. J. (1998). Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*, *32*(1), 216-224. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00179-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00179-6).
- Wong, P. W., Teng, T. T., & Nik Norulaini, N. A. R. (2007). Efficiency of the coagulation-flocculation method for the treatment of dye mixtures containing disperse and reactive dye. *Water Quality Research Journal of Canada*, *42*(1), 54-62. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2007.008>.
- Yin, Y., Yin, H., Wu, Z., Qi, C., Tian, H., Zhang, W., & Hu, Z. (2019). Characterization of Coals and Coal Ashes with High Si Content Using Combined Second-Derivative Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy. *Crystals*, *9*, 513. <https://doi.org/10.3390/cryst9100513>.
- Yonesi, M., & Kamrani, A. (2019). An efficient isolation plan for extraction of the mucilage collected from the seeds within the lallemantia for pharmaceutical purpose. *Plant Cell Biotechnology and Molecular Biology*, *20* (7-8), 294-304.
- Yumoto, S., Kakimi, S., Ohsaki, A., & Ishikawa, A. (2009). Demonstration of aluminum in amyloid fibers in the cores of senile plaques in the brains of patients with Alzheimer's disease. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *103*(11), 1579-1584. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2009.07.023>.

- Zhang, Q., Zhang, F., Ni, Y., & Kokot, S. (2015). Effects of aluminum on amyloid-beta aggregation in the context of Alzheimer's disease. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.019>.
- Zhang, W., Zhang, T., Xi, L., Gu, H., Hu, Y., Gu, H., & Zhang, Y. (2012). Preparation of New Type Poly-silicate Coagulant and Its Coagulation Property. *Energy Procedia*, 17, 1627–1634. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.290>.
- Zhao, M., Yang, N., Yang, B., Jiang, Y., & Zhang, G. (2007). Structural characterization of water-soluble polysaccharides from *Opuntia monacantha* cladodes in relation to their anti-glycated activities. *Food Chemistry*, 105(4), 1480–1486. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.05.031>.
- Zhou, Y. L., Hu, Y. H., & Wang, Y. H. (2011). Effect of metallic ions on dispersibility of fine diaspore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21(5), 1166–1171. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60838-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60838-8).
- Zhu, G., Zheng, H., Zhang, Z., Tshukudu, T., Zhang, P., & Xiang, X. (2011). Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS). *Chemical Engineering Journal*, 178, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.008>.
- Zhu, G., Zheng, H., Chen, W., Fan, W., Zhang, P., & Tshukudu, T. (2012). Preparation of a composite coagulant: Polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment. *Desalination*, 285, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.019>
- Zongo, I. (2009). Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- Zouboulis, A. I., Moussas, P. A., & Vasilakou, F. (2008). Polyferric sulphate: Preparation, characterisation and application in coagulation experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.108>.



ANNEXE : PUBLICATION



Cinnamon mucilage as a natural flocculant for dyestuff removal

Samia Behloul & Abdenmour Zertal

To cite this article: Samia Behloul & Abdenmour Zertal (2020): Cinnamon mucilage as a natural flocculant for dyestuff removal, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, DOI: [10.1080/03067319.2020.1751833](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1751833)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1751833>



Published online: 22 Apr 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



ARTICLE



Cinnamon mucilage as a natural flocculant for dyestuff removal

Samia Behloul^{a,b,c} and Abdennour Zertal^c

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Material Sciences, University of Hadj Lakhdar Batna 1, Batna, Algeria; ^bCRAPC, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique, Bou-Ismaïl, Tipaza, Algeria; ^cInnovative Techniques of Environment Preservation Laboratory, Department of chemistry, University of Mentouri Brothers Constantine 1, Constantine, Algeria

ABSTRACT

The present work has focussed on the application of Cinnamon mucilage as a natural flocculant for the removal of Red FBB from synthetic solution using coagulation/flocculation technique. Characterisation of Cinnamon mucilage was performed by Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR). The effects of the main experimental conditions (pH of the solution, coagulant and flocculant dosage, etc.) on the flocculation treatment performance were studied. The optimum conditions for highest dye removal (>94% for both coagulants) are: pH 6.0, 30 mg/L coagulant dosage, 2 ml/L flocculant dosage, 200 rpm fast mixing, 45 rpm slow-mixing, 15 min mixing time, and 30 min settling time. The sludge volume index (SVI) values obtained were inferior at 55 mL/g. A statistical analysis using one-way analysis of variance (ANOVA) displayed no significant difference between Cinnamon, Flaxseed and Plantago Psyllium mucilage.

ARTICLE HISTORY

Received 16 January 2020

Accepted 30 March 2020

KEYWORDS

Coagulation; cinnamon mucilage; bio-flocculants; textile dye; water treatment

1. Introduction

Many industries including: textiles, pharmaceutical, cosmetics, paper, leather, and food, etc., apply wide quantities of dyes to colour their products [1]. Synthetic dyes are increasingly used due to their cost-effectiveness, variety in colour, facility of synthesis, high photo-stability and thermos-stability, in addition to their stability against detergents and microbial attacks in comparison to natural dyes [2,3]. The textile processing industry is characterised by the immense amounts of water required for different unit operations and by the variety of chemicals used for different processes, consequently, high volumes of wastewater can be discharged into the environment [4–7]. Treatment plants, with today's conventional biological processes, are often unable to eliminate the residual dyes completely from wastewater [2]. The consequences of the poor treatment of wastewater on biodiversity and the environment are largely negative [8] that's why, combination of different techniques is required. Coagulation/flocculation is one of the most important process in water and wastewater treatment [9]. It can be utilised as a pre-treatment prior to biological treatments to enhance the effective removal of recalcitrant contaminants [8].

Coagulation/flocculation process can be divided into two different procedures, which should be practiced consecutively. The first one termed coagulation involves the addition of the chemical called a coagulant, with a positive electrical charge, to surmount the repulsive charge and destabilise the suspension. The second sub-process, termed flocculation is achieved with the addition of polyelectrolyte (synthetic flocculants) to increase the size, strength and settleability of flocs [10]. Polyelectrolytes are effective materials in much lower doses [11]; when used in conjunction with metal coagulants, clarification is often improved. The major disadvantage in the use of the polyelectrolytes is their cost, and most of them are not easily biodegradable. Besides, there is some anxiety about their long-term toxicity, carcinogenicity, and mutagenicity for humans [12].

Over the last decade, natural flocculants have attracted the attention of many researchers; various natural materials have been studied for their potential use in wastewater treatment such as Fenugreek mucilage [13], a Tannin biopolymer [14], Mallow, Okra mucilage [15], etc.

In order to expand the range of natural flocculants used in water treatment, the mucilage extracted from cinnamon was investigated. Cinnamon is a name that holds for a dozen of species of trees and is a commercial spice product as well [16]. The genus *Cinnamomum* belongs to the Lauraceae family, it comprises about 250 species, spread over South East Asia, China and Australia [17], with only few species used for commercial purposes. The primary chemical constituents of the spice crop are cinnamaldehyde, gum, tannin, mannitol, coumarins, mucilage and essential oils [17].

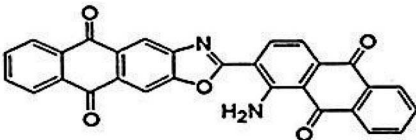
The Cinnamon mucilage has never been used before as a natural flocculant for the wastewater treatment. Hence, the objective of this study is to evaluate the feasibility and effectiveness of this biopolymer to remove textile dye from synthetic water. The influence of several operating parameters, such as pH, coagulant and flocculant dosage, etc., is assessed. The study also involves a comparison with the flocculation performance of Flaxseed and Plantago Psyllium mucilage.

2. Materials and methods

2.1. Materials

All chemicals were of analytical grade and used without further purification. Red FBB was brought back from the textile factory COTITEX from the region of Batna in Algeria (Table 1). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Sigma-Aldrich Chem Co. Cinnamon, Flaxseed and Plantago Psyllium were bought from a local supermarket.

Table 1. Physicochemical properties of Red FBB.

Colour Index (CI)	Vat Red 10, 67,000
IUPAC name	2-(1-amino-9,10-dioxoanthracen-2-yl)naphtho[2,3-f][1,3]benzoxazole-5,10-dione
Chemical formula:	$\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$
Molecular weight	470.43
Molecular structure	

2.2. Preparation of solutions

The stock solution of Red FBB was prepared by dissolving 1.0 g of dyestuff in 1 L of distilled water. All working solutions were prepared by diluting the stock solution with distilled water to the needed concentration. The stock solution of coagulant ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was prepared by dissolving 10 g of coagulant in 1 L of distilled water. Cinnamon mucilage solution was prepared by mixing 1 g of Cinnamon powder with 100 ml of distilled water. The suspension was heated at 80°C under stirring for 45 min to extract the active component. Then, the prepared solution was filtered to remove the solid materials. The filtrate was stored at 4°C . The mucilage of flaxseed and *Plantago Psyllium* were prepared by the same method used for cinnamon mucilage cited above.

2.3. Experimental procedure

Flocculation studies were conducted using the standard jar-test apparatus (Lovibond jar-test ET 750). The coagulant ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) was added into the beakers containing the dye solution. The pH values were adjusted using NaOH (0.10 N) or HCl (0.10 N) solution. After the coagulant was added to the dye solution, the beaker was rapidly mixed (200 rpm, 2 min) to disperse the coagulant in the solution. The step was followed by 15 min of slow mixing (45 rpm) to promote floc formation, afterwards the samples were allowed to settle for 30 min. Finally, the supernatant liquid was collected from the beaker by using a plastic syringe. The residual dye concentration was measured at a wavelength of 510 nm using UV/Visible Spectrophotometer (Shimadzu UV-1800). The percentage removal was calculated using the following formula:

$$\text{Removal (\%)} = (\text{C}_0 - \text{C}_f) * 100/\text{C}_0$$

where C_0 and C_f : initial and final dye concentrations, respectively.

2.4. Characterisation technique

2.4.1. Physicochemical characterisation

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded with a Bruker Alpha spectrometer (Platinum ATR Module Diamond) over the range $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (resolution 1 cm^{-1}). X-ray diffraction (XRD) studies were performed with a D8Advance A25 diffractometer using mono-chromatized Cu-K α radiation (40 kV, 25 mA, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) with 0.02° (2θ) steps and 1 s counting time in the range $5\text{--}100^\circ$. The microscopic morphology studies were observed by field emission scanning electron microscopy carried out at 15Kv using a FEI Quanta 250 with tungsten filament equipped with an energy dispersive analytical system (EDS)

2.4.2. Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA) was used to compare effectiveness of cinnamon, flaxseed and *P. psyllium* mucilages using the IBM SPSS statistical software (SPSS, 2017) Version 25.0.0.0 Chicago: Illinois. Probability values $P < 0.05$ were considered statistically significant. The statistical analysis was conducted at 95% confidence level.

2.5. Sludge Volume Index (SVI) measurement

Sludge Volume Index (SVI) is a common measurement used to determine sludge quality [18]. (SVI) is the volume of 1 g of sludge after 30 min of settling. It was determined by placing the samples into a 1 L graduated measuring cylinder and measuring the volume occupied by settled sludge after 30 min. The settled sludge was dried at $(103\text{--}105) \pm 2^\circ\text{C}$ for 1 h and placed in a desiccator before weighing for determination of suspended solids (SS).

The values of SVI were determined using Equation (1) [19].

$$\text{SVI (mL/g)} = \text{Settle sludge volume (mL/L)} * 100/\text{SS (mg/L)} \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of mucilage

Figure 1(a) shows the FTIR spectrum of Cinnamon mucilage. A broadband around 3300 cm^{-1} due to the bending vibration of O-H in a hydroxylic group [20]. Petera et al. (2015) [21] reported the bands at $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ to the hydroxyl (O-H) stretching vibration of polysaccharides as well as water adsorption. The bands located at 2920 and 2850 cm^{-1} are assigned to the symmetric and asymmetric vibrations of the C-H absorption (CH, CH₂ and CH₃) [22]. The weak bands at 1700 cm^{-1} is associated with the stretch of carbonyl groups (C = O) mainly due to the C = O stretching of the peptide groups, that reveal the presence of a protein in mucilage [23]. The bands at 1600 and 1500 cm^{-1} , corresponded to C = O and C-O stretching vibrations associated with carboxylic groups (-COOH) [24,25]. A peak at 1440 cm^{-1} is attributable to a symmetrical deformation of C-H and C-OH groups [24,25] while a broad peak at 1050 cm^{-1} is attributed to C-OH stretching vibration. The smaller peaks between 1200 and 950 cm^{-1} may be attributed to the stretching band polysaccharide bands. They reveal the presence of -C-O- bonding of alcohol, ether, etc., attribute to the vibration of axial deformation of the -C-O- of alcohol and the vibration of axial deformation of O - C - O systems [26]. The region of $887\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of aromatic group [27]. It can be observed that mucilage is mainly polysaccharides with associated proteins. The C-O, OH as well as the C = O groups confirm the carbohydrate nature of mucilage. The peaks below 1000 cm^{-1} indicated the α and β configurations of the sugar units [28].

Figure 1(b) shows the XRD pattern of the Cinnamon mucilage. The strongest diffraction peaks at 2θ of $12^\circ\text{--}27^\circ$ correspond to the amorphous structure [26,29,30]. The weak peaks observed at $2\theta = 5.93, 5.79, 4.77, 4.52, 3.65, 3.41, 2.84$ and 2.38 are characteristic of the hydrated calcium oxalate.

Morphology of Cinnamon mucilage observed by SEM analysis ($3,000\times$ magnification) is shown in Figure 1(c). Most particles of mucilage adhered together to produce a compact linked agglomerates. The agglomeration may be attributed to the effects of ionic cross-linking via calcium ions initially present in this sample [31]. Some authors have suggested that agglomeration occurs because of static electrical effects and van der Waals forces present in these polyelectrolyte molecules [32]. The rest of the particles was flaky aggregates and irregular in shape. The energy dispersive X-ray analysis (EDS) (Figure 1(d)) revealed the presence of various chemical elements with different weight percentages

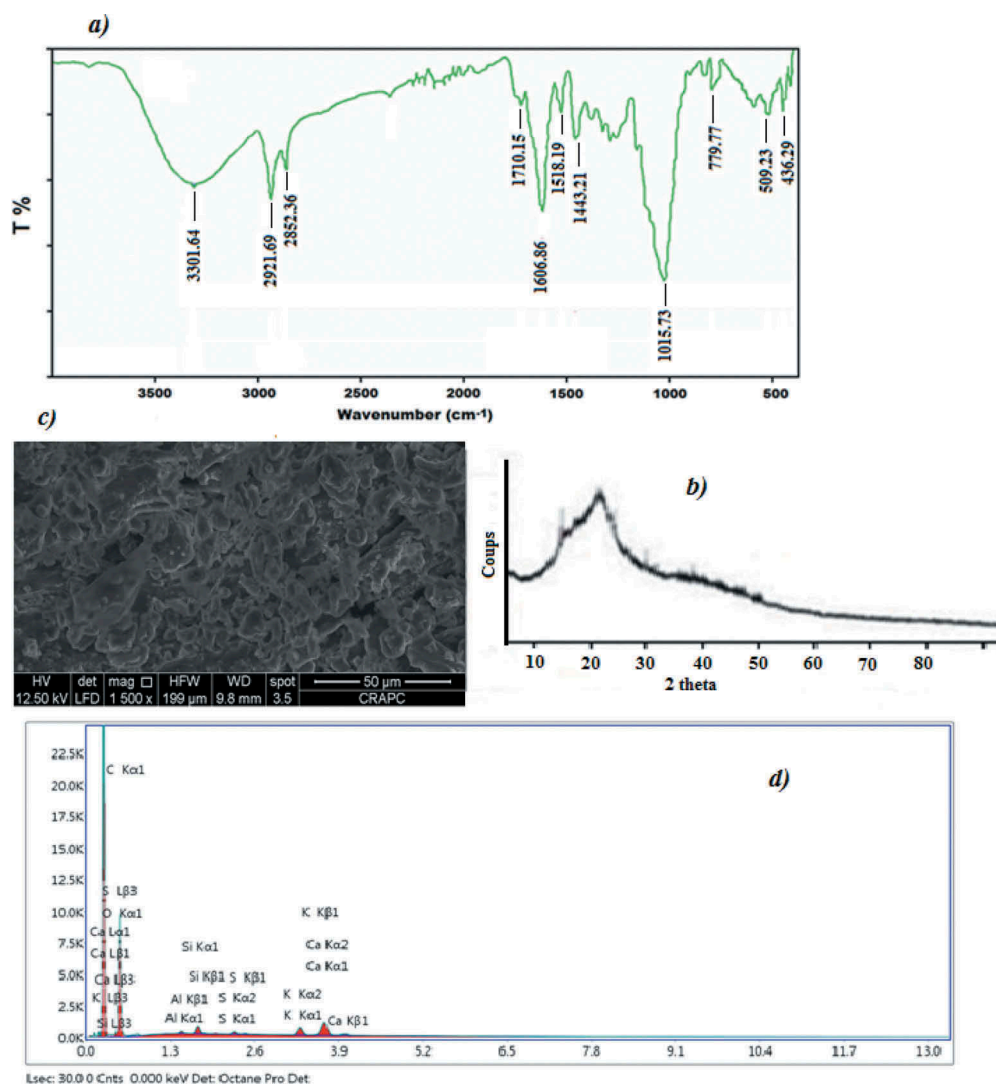


Figure 1. Characterisation of cinnamon mucilage (a) FTIR spectrum, (b) X-ray diffractogram, (c) SEM micrographs, (d) EDS spectrum.

such as calcium, magnesium, aluminium, silicon, phosphorous, and sulphur. The Carbon showed the highest weight of 57.59% followed by Oxygen with 38.59%.

3.2. Effect of rapid mixing speed on coagulation

A series of tests were conducted with Ferric chloride to investigate the effect of the rapid mixing on coagulation performance. The rapid mixing stage is possibly the most significant step in coagulation-flocculation processes. The adequate mixing is required to give a thorough and uniform distribution of coagulant in the solution [33]. In this step, that destabilisation reactions occur and where primary floc particles are formed, whose characteristics significantly influence the ulterior flocculation kinetics.

The experiments were performed at pH 6.0 using textile dye concentration of 15 mg/L, coagulant dosage of 30 mg/L, flocculant dosage of 2 ml/L, mixing speed range was taken from 100 rpm to 250 rpm with increments of 50 rpm, and mixing time was fixed at 3 min. The results show an increase in the percentage removal with the increase of mixing intensity up to 200 rpm (Figure 2(a)). The percentage removal exceeded 96%, and above this speed the percentage slightly declines that indicates that the mixing intensity of the coagulants must be controlled to prevent the break-up of the microfloc [34].

3.3. Effect of slow stirring and stirring time on flocculation

It's important to determine the optimum slow-mixing speed and mixing time in flocculation step as each speed performs good results only if it is applied for the appropriate time. The experiments were carried out at constant pH (6.0), dye concentration (15 mg/L), ferric chloride dosage (30 mg/L), flocculant dosage (2 ml/L), fast mixing rate (200 rpm) and fast mixing time (3 min). The mixing speed varied in the range 20–60 rpm for 10–60 min mixing time. The results show that the dye removal increased both with mixing time and mixing speed in the range 10 to 15 min and from 20 to 45 rpm (Figure 2(b)). At the lower agitation time and speed mixing, the collisions between the flocculant and dye particles are feeble and conduct to the lower percentage removal. The same, if the mixing time is

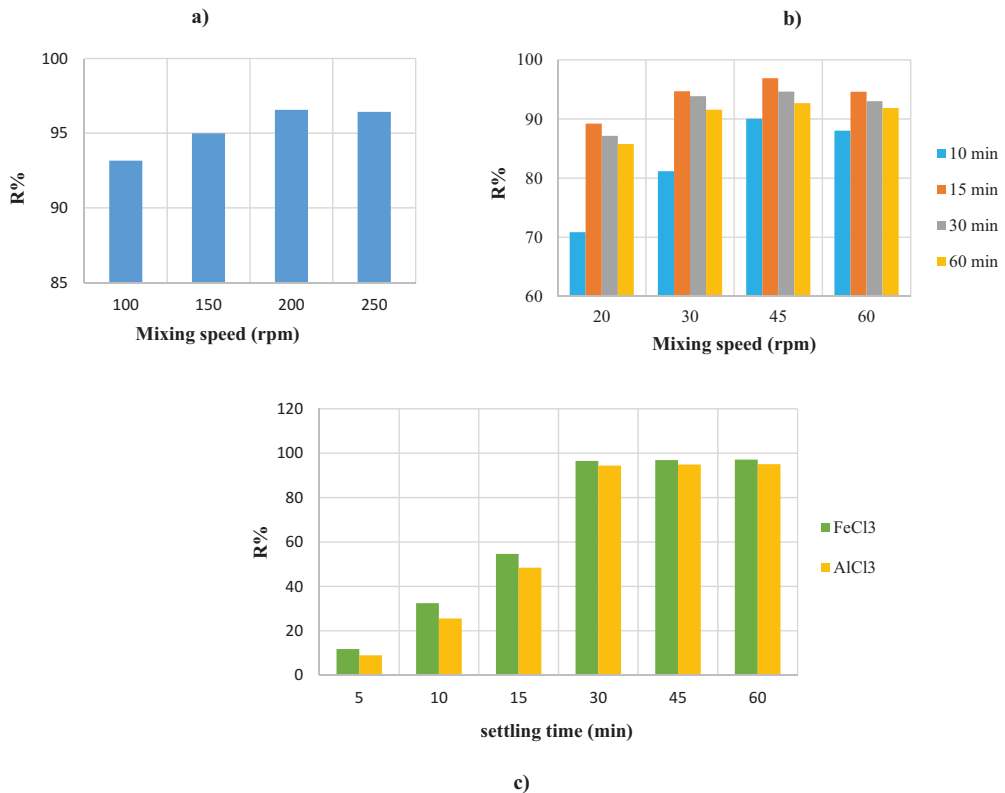


Figure 2. (a) Effect of rapid mixing speed on coagulation; (b) Effect of slow-mixing speed and mixing time on flocculation; (c) Effect of settling time.

prolonged and agitation speed is too high, the flocculate chains tend to rupture, thus limiting the size of the flocs formed, and consequently limiting the flocs settling [35]. The highest removal efficiency of dye was obtained at rotation speed of 45 rpm and mixing time of 15 min.

3.4. Effect of settling time

Figure 2(c) shows the effect of settling time on the dye removal. For both coagulants, settling time was varied from 5 to 60 min, while all the rest of parameters were held constant during the experiments. Dye concentration was fixed to 15 mg/L, coagulant dosage of 30 mg/L, flocculant dosage of 2 ml/L, initial pH of 6.0, stirring speed of 200 (rapid speed) and 45 rpm (slow speed), and temperature of 20°C (room temperature). The results exhibit that dye removal increases as the settling time increases. That is consequent to the settling performance of floc particles, which are collected during their movement in the bulk of the solution forming settled particles [36]. After the solution was left to settle for 60 min, the highest removal of Red FBB was found to be 97.11% and 95.07% for FeCl_3 and AlCl_3 respectively. The flocs start settling after 5 min, and no significant removal of dye was observed when the settling time exceeded 30 min.

3.5. Effect of coagulant dosage on dye removal efficiency

The coagulant dosage is one of the most important parameters that must be considered in the coagulation/flocculation process. Insufficient dosage or overdosing would result in poor performance in terms of treatment efficacy [37]. It is important to define the optimum dosage to minimise dosing cost and sludge formation [38]. The optimisation of coagulant dosage was performed by adjusting pH of the medium to 6.0. Dye and flocculant concentration were fixed at 15 g/L and 2 ml/L, respectively. The coagulant dosage was varied from 10 to 60 mg/L. Figure 3 indicates that an increase of the coagulant concentration from 10 to 30 mg/L resulted in gradually increasing dye removal from 30%

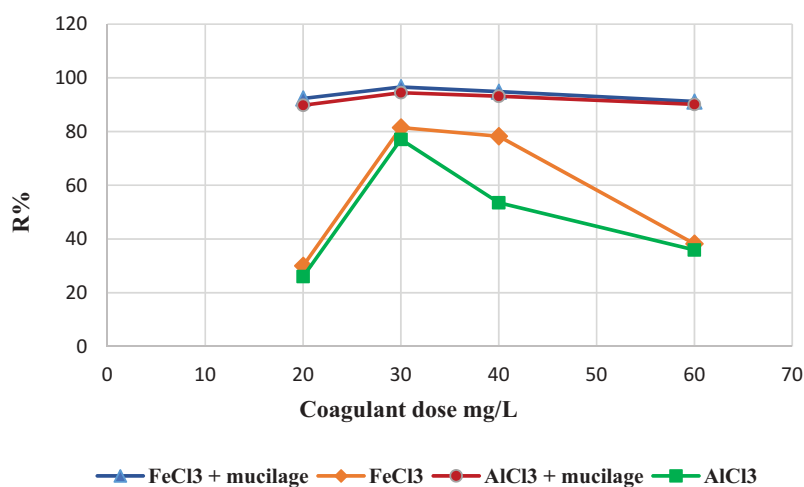


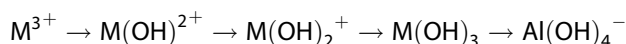
Figure 3. Effect of coagulant dosage on the removal of Red FBB.

to 81.5% for $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and from 26% to 77% for $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. So, the lower coagulants concentration caused a lower removal rates due to the difficult elimination of aggregated from solution. However, increasing the coagulant dosage showed in improvement in dye removal. In the coagulation step, the metal salts form a positively charged species that adsorb to negatively charged particles and neutralise their surface. More coagulant dose increased more negative charge was neutralised. When attraction exceeds the electrostatic repulsion, the dispersion will not be stable. Therefore, particles agglomeration can then occur [25]. While at doses greater than 30 mg/L, a decrease in percentage removal was observed. In this case, the overdosing caused charge reversal and re-stabilisation of the particles. On the other hand, the effect of adding cinnamon mucilage combined with metal coagulant was easily observed because a large flocs formed immediately after mixing. Iron/aluminium hydroxide precipitates formed the primary particles of the flocs, and when cinnamon mucilage was added, microflocs assembled into larger ones due to the adsorption/bridging ability of flocculant. Cinnamon mucilage (matrix polysaccharides) has high molecular weight and contains a long chain, which present a large number of available adsorption sites. Certain authors proposed that the adsorption and interparticle bridging between dye molecules and polysaccharides was due to the interaction of p-electron system of dyes and OH-group of polysaccharides [25]. Further, that cinnamon mucilage has enhanced the efficiency treatment; the coagulation/flocculation lasted for less than an hour whereas the treatment without mucilage took about 3 h. So, the study of mucilage combined with metal salts for treatment of wastewater was carried by several authors. The study of Bouatay et al. [39] using the mucilage in conjunction with aluminium sulphate in textile wastewater treatment showed a high-removal of colour at pH 7.25 (99,84%). At pH 6.0, Freitas, et al. [26], assessed the dye removal was around 93% using okra mucilage combined with ferric chloride. whereas, the use of *P. ovata* or starch as coagulant aids can help in reducing the amount of FeCl_3 leading to decrease the generated sludge (Shahriari et al. (2012)) [40].

3.6. Effect of pH

pH plays a main role in coagulant-particle interaction for effective neutralisation and agglomeration of the flocs [8,41]. Once the coagulant is added to the solution, the hydrolysis reactions generate many metal species and metal hydroxide precipitates. The distribution of these species depends on the pH of minimum solubility and total inorganic metal concentration (Figure 4) [42].

The change in the flocculation capacity caused by pH variation was due to the changes in the chemical entities of the inorganic coagulant. The simplest representation for metal coagulant (M^{3+}), neglecting the hydration shell, is:



Furthermore, the efficacy of metal coagulants is related also to their capacity to form multi-charged polynuclear complexes in solution. For iron, these include $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ and $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, and there are equivalent species for Al [43].

To study the effect of pH on the dye removal efficiency, dosages of coagulants and flocculant were kept constant at 30 ml/L and 2.0 ml/L, respectively. The dye concentration

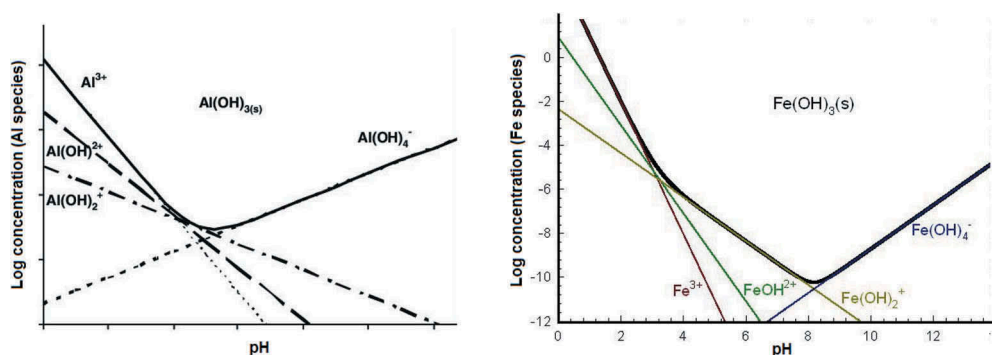


Figure 4. Solubility of aluminium/iron hydroxide at various pH values.

was fixed to 15 mg/L for all solutions during the experiment, while pH was varied from 4.0 to 8.0. When the coagulation condition is acidic, the density of positive charges in the surfaces of coagulants species is high-rise. The supposed mechanism of particle destabilisation and coagulation is charge neutralisation, and complex reaction or chelate reaction between dye molecules and dissolved coagulant species dominant at this pH [42].

In our case, at pH 4.0 both coagulants did not perform well in dye removal. It can be explained by the fact that the carboxyl groups of dye molecules are difficult to be hydrolysed due to the high concentration of H^+ . Moreover, H^+ could be reacted with dye molecules, which competed with coagulant pieces in complex reactions [44].

At the optimum pH values (6.5 for $AlCl_3$ and 5.5 for $FeCl_3$), higher dye removal were obtained (95.99% and 96.81 for $AlCl_3$ and $FeCl_3$ respectively) (Figure 5). That could be assigned to the presence of the $Al(OH)_3/Fe(OH)_3$, which would trap the neutralised species and, therefore, promotes the rapid elimination of a dye molecules. Whereas under alkaline conditions, the reaction between OH^- and metal salts species interferes with the formation of metal-dye complexes, which leads to decrease in dye removal efficiency [44].

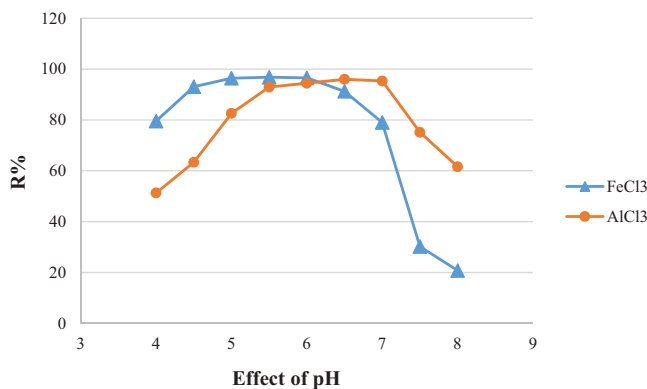


Figure 5. Effect of pH on the removal of Red FBB.

3.7. Effect of flocculant dosage on dye removal efficiency

Figure 6 presents the dye removal efficiencies as a function of the flocculant doses at pH 6.0. By adding the cinnamon mucilage to the dye solution, the strong inter-particle liaisons favoured by the bridging polymer provide to promote growth of the flocs by improving resistance to breakage under shear [45]. The results revealed that the increased the flocculant dosage from 1 to 2 ml/L tended to increase the removal efficiency from 80.84% to 94.47% for AlCl_3 and from 81.96% to 96.51% for FeCl_3 . Above the optimum dosage (2 ml/L for both coagulants), a decrease of dye removal was observed may be due to the optimum dosage of mucilage in the suspension caused larger amounts of dye particles to aggregate and to settle. However, an over optimum amount of flocculant would provoke the aggregated particle to redisperse and thus would disturb their settling [46]. This behaviour could also be explained on the basis of increase in the repulsive energy between the flocculant and dye solution, which could cause obstacle in floc formation [47].

3.8. A comparative study between cinnamon, Flaxseed and Psyllium mucilage

The use of mucilage as flocculants has been increasing due to the request for substances that are more environmentally benign and lower cost. A comparative study between cinnamon, Flaxseed and Psyllium mucilage was also investigated. Flaxseed (*Linum usitatissimum* L), is a rich source of nutritive and bioactive compounds; continues to be widely grown for its oil, fibre, and it is used in food [48]. In the environmental engineering field, Flax was reported as adsorbent [49], and as coagulant [50], for the removal of heavy metals and surfactant respectively. On the other hand, Plantago Psyllium was previously used as a flocculant to remove dyes from wastewater [51,52].

The results, regrouped in Figure 7, showed a better flocculation efficiency in the removal of Red FBB. The maximum dye removal exceeded 94% for both coagulants. These results may be due to the adsorption of colloidal particles on the surface of the polymers occurs by Coulombic interaction (charge-charge) via hydrogen bonds, van der

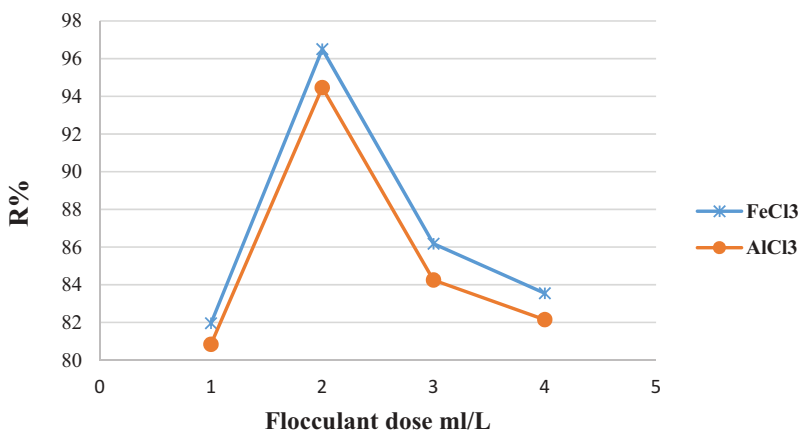


Figure 6. Effect of flocculent dosage on dye removal (dye concentration 15.0 mg/L and coagulant dosage 30.0 mg/L).

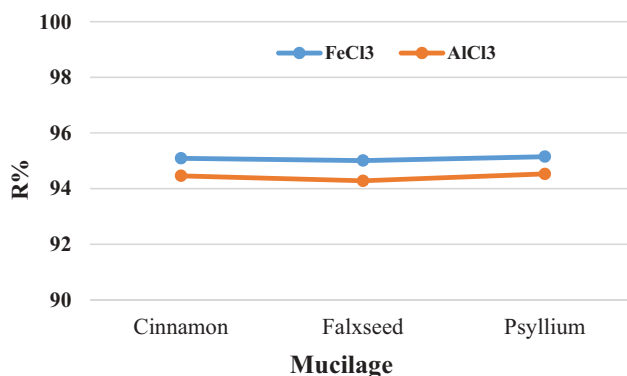


Figure 7. Flocculation behaviour of Cinnamon, Flaxseed and Psyllium mucilage in treating Red FBB solution ([Red FBB] 15 mg/L, [Coagulant] 30 mg/L [flocculant] 2 ml/L, pH 6.0).

Table 2. Analysis of variance (ANOVA).

		Sum of squares	df	Mean square	F _{cal}	F _{0.05}	P
AlCl ₃	Inter- groups	0.095	2	0.047	2.059	5.14	0.209
	Intra- groups	0.139	6	0.023			
	Total	0.233	8				
FeCl ₃	Inter- groups	0.027	2	0.013	2.49	5.14	0.163
	Intra- groups	0.032	6	0.005			
	Total	0.059	8				

Waals interactions or their combination [26]. A statistical analysis using one-way analysis of variance (ANOVA) displayed no significant difference between the three natural flocculants; the p-values > 0.05 at 95% confidence level (Table 2).

3.9. Sludge volume index

The sludge volume index (SVI) is an indicator for characterisation of settled sludge [53], and it is even a good indicator of sludge bulking [54]. It is necessary that the sludge formed in coagulant/flocculation process was compact, and had less volume to reduce secondary waste and reduce the cost of disposal [55]. In order to observe the settling characteristics of the sludge produced from the use of inorganic coagulant/Cinnamon mucilage combination, the sludge volume index (SVI) measurement were determined. The results shown in Figure 8, reveal a little variability of sludge with the variation in the coagulant dose, and are principally in the range [30–52] mL/g for FeCl₃ and in the range of [34–54] mL/g for AlCl₃, which indicate good settling characteristic. Jami et al. [53] reported that an SVI range of 50–150 mL/g designates good sludge sedimentation properties, and the SVI values higher than 150 mL/g indicates that the sludge sedimentation is poor and that there is the tolerance of bulking problems. Birjandi et al. [56] mentioned that inorganic coagulant (alum) in coupled with cationic polyacrylamide (C-PAM) lead to produce more compact sludge and lower SVI in compare of polymeric inorganic coagulant (polyaluminium chloride) in coupled with C-PAM. He mentioned also that the use of C-PAM improves the sludge settling characteristics; the all SVI values obtained are lower than 200 mL/g. Mudenu

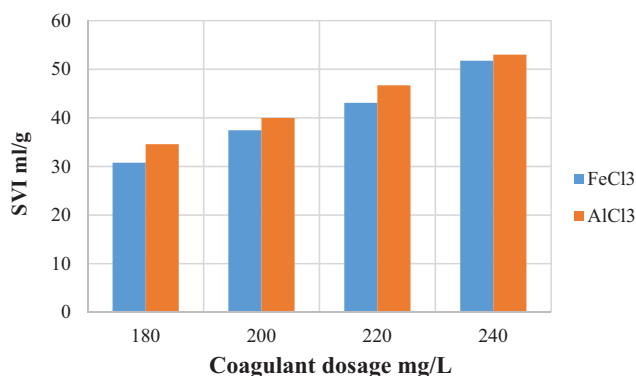


Figure 8. Effect of coagulant dosage on Sludge volume index [Red FBB] = 300 mg/L, [floculant] = 12 mg/L, pH = 6.0.

et al. [55] reported that, for the optimum dosage of the *Moringa oleifera* and *Acanthocereus tetragonus*, the SVI in the range 32–41 mL/g and 38–48 mL/g, respectively. These results show the advantage with the biocoagulants as the volume of the sludge produced was less as compared to that using conventional chemical coagulant.

4. Conclusion

Cinnamon mucilage an eco-friendly flocculant was found to be an efficient natural flocculant to remove textile dye from aqueous solution. The addition of cinnamon mucilage to the inorganic coagulants proved effective to enhance their efficiency. The percentage removal of textile dye increased from 81% to 96% and from 77% to 95% for FeCl₃ and AlCl₃, respectively. Statistical analysis showed no significant difference between Cinnamon, Flaxseed and Psyllium mucilages in term of efficiency. At a fixed Red FBB concentration of 15 mg/L, the results show that the best conditions obtained for the maximum dye removal (which exceed 94% for both coagulants) are coagulant dosage of 30.0 mg/L, flocculant dosage of 2.0 ml/L, pH 6.5 for AlCl₃ and 5.5 for FeCl₃. Besides, maximum dye removal required the following conditions of fast mixing (200 rpm), slow mixing (45 rpm), mixing time (15 min) and settling time (30 min). The sludge volume index (SVI) values obtained were in the range of [30–52] and [34–54] mL/g for FeCl₃ and AlCl₃, respectively, which indicate good settling characteristic.

Acknowledgments

We would like to thank Dr Amel Boudjemaa (Head of Environmental Chemistry Division. Center of scientific and technical research in physicochemical analyses (CRAPC)) for her assistance.

Disclosure statement

No conflict of interest to declare.

References

- [1] Y. O'Zdemir, M. Dogan and M. Alkan, *J. Micropor. Mesopor. Mat.* **96**, 419 (2006). doi:10.1016/j.micromeso.2006.07.026.
- [2] A. Aretxaga, S. Romero, M. Sarra and T. Vicent, *Biotechnol. Prog.* **17**, 664 (2001). doi:10.1021/bp010056c.
- [3] V. Megha, S. Meenakshi and J.P.N. Rai, *Res. J. Chem. Sci.* **5**, 20 (2015).
- [4] A.E. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab and V.V. Ramakrishnan, *J. Chem. Eng. Process. Technol.* **5**, 1 (2014). doi:10.4172/2157-7048.1000182.
- [5] A. Malik, E. Grohmann and R. Akhtar, *Environmental Deterioration and Human Health* (Springer Dordrecht Heidelberg, London New York, 2014). doi:10.1007/978-94-007-7890-0.
- [6] D.N. Githinji and M. Jaquirine, *Environ. Earth Sci.* **5**, 62 (2015).
- [7] S. Rani and Z. Jamal, *Int. J. Home Sci.* **4**, 164 (2018).
- [8] E.K. Tetteh and S. Rathilal, in *Organic Polymers*, edited by A. Sand and E. Zaki (Intech Open, London, Royaume-Uni, 2019), Chap 4. <https://www.intechopen.com/books/organic-polymers/application-of-organic-coagulants-in-water-and-wastewater-treatment>
- [9] O.P. Sahu and P.K. Chaudhari, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* **17**, 241 (2013). doi:10.4314/jasem.v17i2.8.
- [10] N.D. Tzoupanos and A.I. Zouboulis, Presented at the 6th IASME/WSEAS International Conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (HTE'08) Rhodes, Greece, August 20-22, 2008.
- [11] W. Brostow, H.E.H. Lobland, S. Pal and R.P. Singh, *J. Mater. Educ.* **31**, 157 (2009).
- [12] S. Kawamura, *J. Am. Water Works Ass.* **83**, 88 (1991). doi:10.1002/j.1551-8833.1991.tb07236.x.
- [13] A. Mishra, M. Agarwal and A. Yadav, *Colloid Polym. Sci.* **281**, 164 (2003). doi:10.1007/s00396-002-0765-1.
- [14] M. Özacar and I.A. Sengil, *Colloids Surf A.* **229**, 85 (2003). doi:10.1016/j.colsurfa.2003.07.006.
- [15] K. Anastasakis, D. Kalderis and E. Diamadopoulos, *Desalination* **249**, 786 (2009). doi:10.1016/j.desal.2008.09.013.
- [16] A.T. Mbaveng and V. Kuete, in *Medicinal Spices and Vegetables from Africa, Therapeutic Potential against Metabolic, Inflammatory, Infectious and Systemic Diseases*, edited by V. Kuete (Academic press, Elsevier, 2017), Chap. 17, pp. 385–395.
- [17] V. Peter, *Handbook of Herbs and Spices*, 2nd ed. Vol. 1 (Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012).
- [18] C.M. Bye and P.L. Dold, *Water Environ. Res.* **70**, 87 (1998). doi:10.2175/106143098X126928.
- [19] L.S. Clesceri, A.E. Greenberg and A.D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. (American Public Health Association, Washington, DC, 1998).
- [20] C. Faccioia, R.A.F. Machadob, L.M. de Souzac, S.R. Zoldand and M.G.N. Quadria, *Carbohydr. Polym.* **131**, 370 (2015). doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.015.
- [21] B. Petera, C. Delattre, G. Pierre, A. Wadouachi, R. Elboutachfaiti, E. Engel, L. Poughon, P. Michaud and T.A. Fenoradosoa, *Carbohydr. Polym.* **127**, 372 (2015). doi:10.1016/j.carbpol.2015.04.001.
- [22] B.A. Behbahani, F.T. Yazdi, F. Shahidi, M.A. Hesarinejad, S.A. Mortazavi and M. Mohebbi, *Carbohydr. Polym.* **155**, 68 (2017). doi:10.1016/j.carbpol.2016.08.051
- [23] L.A. Andrade, C.A. Nunes and J. Pereira, *Food Chem.* **178**, 331 (2015). doi:10.1016/j.foodchem.2015.01.094.
- [24] V.E. Manhivi, S. Venter, E.O. Amonsoua and T. Kudanga, *Carbohydr. Polym.* **195**, 163 (2018). doi:10.1016/j.carbpol.2018.04.062
- [25] M. Zhao, N. Yang, B. Yang, Y. Jiang and G. Zhang, *Food Chem.* **105**, 1480 (2007). doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.031.
- [26] T.K.F.S. Freitas, V.M. Oliveira, M.T.F. de Souza, H.C.L. Geraldino, V.C. Almeidaa, S.L. Fávarena and J. C. Garcia, *J. Ind. Crop Prod.* **76**, 538 (2015). doi:10.1016/j.indcrop.2015.06.027.
- [27] S. Vishali and R. Karthikeyan, *Desalin. Water Treat.* **56**, 1489 (2014). doi:10.1080/19443994.2014.945487.

- [28] W. Cai, X. Gu and J. Tang, *Carbohydr. Polym.* **71**, 403 (2008). doi:10.1016/j.carbpol.2007.06.008.
- [29] A. Mishra, R. Srinivasan and R. Dubey, *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 592 (2002). doi:10.1002/1439-2054(20020901)287:9<592::AID-MAME592>3.0.CO;2-Q.
- [30] R. Devi and M. Bhatia, *Int. J. Biol. Macromol.* **126**, 101 (2019). doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.116.
- [31] Y.-L. Han, J. Gao, -Y.-Y. Yin, Z.-Y. Jin, X.-M. Xu and H.-Q. Chen, *Carbohydr. Polym.* **151**, 381 (2016). doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.085.
- [32] C.V. Cervantes-Martínez, L. Medina-Torres, R.F. González-Laredo, F. Calderas, G. Sánchez-Olivares, E.E. Herrera-Valencia, J.A. Gallegos Infante, N.E. Rocha-Guzman and J. Rodríguez-Ramírez, *LWT-Food Sci. Technol.* **55**, 426 (2014). doi:10.1016/j.lwt.2013.09.026.
- [33] S. F. Ramlil and H. Abdul Aziz, in *Proceedings of AICCE'19. Lecture Notes in Civil Engineering* (Springer, 2020), Vol. 53, pp 1077–1089. doi:10.1007/978-3-030-32816-0
- [34] J.M. Ebeling, P.L. Sibrell, S.R. Ogden and S.T. Summerfelt, *Aquacult. Eng.* **29**, 23 (2003). doi:10.1016/S0144-8609(03)00029-3.
- [35] M.A. Abu Hassan, T.P. Li, Z.Z. Noor and J. Chem, *Nat. Resour. Eng.* **4**, 43 (2009).
- [36] T.J. Mohammed and E. Shakir, *Egypt. J. Petrol.* **27**, 31 (2018). doi:10.1016/j.ejpe.2016.12.006.
- [37] G. Vijayaraghavan and S. Shanthakumar, *J. Mater. Environ. Sci.* **6**, 1672 (2015).
- [38] H. Patel and R.T. Vashi, *J. Saudi Chem. Soc.* **16**, 131 (2012). doi:10.1016/j.jscs.2010.12.003.
- [39] F. Bouatay and F. Mhenni, *Int. J. Environ. Res.* **8**, 1295 (2014).
- [40] T. Shahriari, G. Nabi Bidhendi and S. Shahriari, *Int. J. Environ. Res.* **6**, 259 (2012). doi:10.22059/IJER.2011.491.
- [41] J. Naceradska, L. Pivokonska and M. Pivokonsky, *J Water Supply Res T.* **68**, 222 (2019). <https://iwaponline.com/aqua/article-pdf/68/3/222/559821/jws0680222.pdf> in *Organic Polymers* (IntechOpen). doi:10.5772/intechopen.84556
- [42] M. Achak, F. Elayadi and W. Boumya, *Am. J. Appl. Sci.* **16**, 59 (2019). doi:10.3844/ajassp.2019.59.91.
- [43] J. Gregory and J. Duan, *Pure Appl. Chem.* **73**, 2017 (2001). doi:10.1351/pac200173122017.
- [44] C. BaiChuan, G. BaoYu, X. ChunHua, F. Ying and L. Xin, *Chinese Sci. Bull.* **55**, 1382 (2010). doi:10.1007/s11434-010-0087-5.
- [45] R. Hogg, *Kona Powder Part J.* **30**, 3 (2013). doi:10.14356/kona.2013005.
- [46] C. Wu-Chunc and C. Chen-Yen, *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1721 (1995). doi:10.1002/app.1995.070581009.
- [47] R. Srinivasana and A. Mishra, *Chinese J. Polym. Sci.* **26**, 679 (2008). doi:10.1142/S0256767908003424.
- [48] Y.Y. Shim, B. Gui, P.G. Arnison, Y. Wang and M.J.T. Reaney, *Trends Food. Sci. Tech.* **38**, 5 (2014). doi:10.1016/j.tifs.2014.03.011.
- [49] C.J. Williams, D. Aderhold and R.G.J. Edyvean, *Wat. Res.* **32**, 216 (1998). doi:10.1016/S0043-1354(97)00179-6.
- [50] S.M. Mirbahoush, N. Chaibakhsh and Z. Moradi-Shoeili, *Chemosphere* **231**, 51 (2019). doi:10.1016/j.chemosphere.2019.05.118.
- [51] A. Mishra and M. Bajpai, *J. Hazard. Mater.* **118**, 213 (2005). doi:10.1016/j.jhazmat.2004.11.003.
- [52] S. Pal and P.L. Meena, *IJSER* **5**, 5 (2014).
- [53] M. Saedi Jami, M. Mel, A.R.M. Ariff and Q.M. Abdulazeez, *IJUM. Eng. J.* **19**, 15 (2018). doi:10.31436/iiumej.v19i1.735.
- [54] W. Janczukowicz, M. Szewczyk and M. Krzemieniewski, *J. Pesta, Pol. J. Environ. Stud.* **10**, 15 (2001).
- [55] C. Mudenur, L.G. Sorokhaibam, V. Bhandari, S. Raja and V.V. Ranade, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2495 (2016). doi:10.1021/acssuschemeng.5b01553.
- [56] N. Birjandi, H. Younesi, N. Bahramifar, S. Ghafari, A.A. Zinatizadeh and S. Sethupathi, *J. Environ. Sci. Heal A.* **48**, 1573 (2013). doi:10.1080/10934529.2013.797307.