

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie civil et Hydraulique

Référence :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الهندسة المدنية والري

المرجع:

Mémoire de Master

2^{ème} année

Option : hydraulique urbaine

THEME

**Elimination du cuivre présent dans les eaux usées industrielles
par coagulation – floculation en utilisant le sulfate
d'aluminium – comparaison avec le chlorure ferrique**

Etudiant :

DAKKICHE BILAL

Encadré par :

Mr: SEGHAIRI NORA

PROMOTION: 2018

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie ALLAH tout puissant, de m'avoir accordé la force, le courage et les moyens pour la réalisation de ce travail.

*Je tiens à remercier tous les enseignants du département d'hydraulique qui ont participé à ma formation au cours de toutes nos années d'étude, et particulièrement à mon encadreur "**Dr SEGHAIRI Nora**" pour ses conseils et ses consultations qui m'ont aidé à la réalisation de mon projet.*

Je tiens à exprimer mon remerciement les plus sincères aux membres du jury qui ont accepté de juger notre travail

Sans oublier de remercier intensivement tous mes amis de m'avoir soutenu et supporté Tout au long de ce cheminement

Dédicaces

*Avec l'aide et la protection d'ALLAH
s'est réalisé ce modeste travail*

Je dédie ce travail à :

Toute ma famille

Mes amis

Mes camarades de promo d'hydraulique

Et tous ceux qui ont connu DEKKICHE Bilal

Liste des tableaux

Liste des tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Les propriétés chimiques de cuivre	5
Tableau I.1	Caractéristiques physique-chimiques des eaux usés industrielles	24
Tableau I.2	Etalonnage du cuivre en eau bi – distillée	31
Tableau II.1	L'effet de la dose du coagulant (sulfate d'aluminium) sur la variation des paramètres physiques	32
Tableau II.2	Effet de la dose du coagulant (chlorure ferrique) sur la variation des paramètres physiques	33
Tableau II.3	Evolution du cuivre en fonction de la dose de coagulant (sulfate d'aluminium)	35
Tableau II.4	Evolution du cuivre en fonction de la dose de coagulant (chlorure de ferrique)	35

Liste des figures

Liste des figures	Titre	Page
Figure I.1	Structure chimique du cuivre	6
Figure II.2	Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche (Claude Cadot, 1999).	15
Figure II.3	Le procédé de coagulation / floculation	18
Figure I.1	pH mètre	25
Figure I.2	ConductimètreAD310	26
Figure I.3	Floculateur (GLT4 6 postes)	26
Figure I.4	Multi - paramètres	28
Figure I.5	Spectrophotomètre d'absorption atomique	30
Figure I.6	La courbe d'étalonnage du cuivre	31
Figure II.1	Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique	33
Figure II.2	Variation de la conductivité en fonction de la concentration des deux coagulants (Al_2SO_4 et $FeCl_3$)	34
Figure II.3	Evolution de cuivre en fonction de la dose du coagulant (sulfates d'aluminium et chlorure ferrique)	36
Figure II.4	Rendements d'élimination du cuivre en fonction de la dose de coagulants (sulfates d'aluminium et chlorure ferrique)	36
Figure II.5	Evolution du pourcentage (%) de réduction du cuivre en fonction du pH de coagulation par le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium	38

Résumé

Résumé

Le traitement des eaux usées industrielles par coagulation est une méthode couramment utilisée au niveau international. Ce traitement réduit la couleur, la turbidité et les métaux lourds à des niveaux acceptables d'eau traitée rejetée dans le futur environnement.

L'objectif de cette étude est d'éliminer le cuivre dans les eaux usées industrielles par coagulation en utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant et en le comparant au chlorure ferrique. On a trouvé différents résultats obtenus pour tous les indicateurs étudiés. Il y a toujours la dose idéale pour les deux coagulants. Les meilleurs résultats sont obtenus pour enlever le cuivre métallique en appliquant du sulfate d'aluminium avec une dose de 100 mg / L et de 50 mg / L pour le chlorure ferrique. Le rendement d'élimination du cuivre par le chlorure ferrique est de 77.8% comparé au sulfate d'aluminium qui est de l'ordre de 66.2 % à un pH optimal allant de 4 à 5.

Mots clés : Cuivre, coagulation floculation, sulfate d'aluminium, chlorure ferrique

الملخص

معالجة المياه الصرف الصحي الصناعي عن طريق التخثر هي الطريقة الشائعة الاستعمال دوليا . هذا العلاج يقلل من اللون والعكارة والمواد الثقيلة الى مستويات مقبولة للمياه المعالجة التي يتم تصريفها في البيئة المستقبلية . الهدف من هذه الدراسة هو القضاء على النحاس في مياه الصرف الصحي الصناعي عن طريق التخثر باستخدام كبريتات الالمنيوم كمخثر ومقارنته مع كلوريد الحديدك وجدنا من النتائج المختلفة المتحصل عليها لجميع المؤشرات المدروسة . هناك دائما الجرعة مثالية لكل من المخثرين . حيث يتم الحصول على افضل النتائج لازالة معدن النحاس من خلال تطبيق كلور فيريك بجرعة 50 ملغم/لتر و100ملغم/لتر بالنسبة ل كبريتات الالمنيوم. نتائج تخثر النحاس بواسطة كلوريد الحديدك انخفض النحاس بنسبة 77.8% مقارنة بكبريتات الالمنيوم بنسبة 66.2 % في درجة حموضة مثالية تتراوح بين 4 و 5 .

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Première partie : Étude bibliographique

CHAPITRE I : Généralités sur le cuivre et son impact sur la sante et sur l'environnement.

I.1 Introduction.	2
I.2.Généralités sur le cuivre.....	2
I.2.1. Définition du cuivre.....	2
I.2.2. Les origines du cuivre.....	3
a) Origine naturelle.....	3
b) Origine et présence dans l'environnement.....	3
I.3. Propriétés physico-chimiques du cuivre	4
I.3.1.Propriétés physiques du Cuivre.....	4
I.3.2.Propriétés chimiques du cuivre.....	5
I.3.3 Propriétés biologiques	6
I.4.Les domaines d'application du cuivre	6
I.4.Impacts du cuivre sur la santé et sur l'environnement	7
I.4.1. Impact du cuivre sur l'environnement	7
I.4.2. sur la santé humaine.....	8
I.5.Procédés utilisés pour éliminer le cuivre	8
I.5.1. Procédés de transfert liquide- solide.....	9
a)Electrolyse.....	9
b) Précipitation.....	9
c)Echange d'ion.....	9
d) Adsorption.....	10
e) coagulation-floculation.....	10
f) Procédés biologiques.....	11
I.6. Conclusion.....	11

Chapitre II : Généralités sur le procédé de coagulation floculation

II. 1 Introduction.....	12
II.2. Le procédé de coagulation- floculation.....	12
II.2.1. Compression de la double couche (coagulation électrostatique).....	12
II.2.2. Adsorption et neutralisation des charges	13
II.2.3. Emprisonnement des particules dans un précipité.....	13
II.2.3.1.Adsorption et pontage	13
II.3. Les colloïdes, caractéristiques et propriétés.....	14
II.3.1.Définition des colloïdes.....	14
II.3.2. Structure des colloïdes	14
II.4. Les coagulants et leur utilisation	16
II.4.1. Sulfate d'aluminium.....	17
II.4.2.Chlorure ferrique.....	17
II.5. Le procédé de floculation.....	17
II.5.1.Différents types de flocculants.....	18
II.6. Les adjuvants de floculation.....	19
II.7. Les paramètres liés à la coagulation –floculation.....	19
II.7.1. Effets de la température.....	19
II.7.2.Effets du pH.....	19
II.7.3.Valence des colloïdes.....	20
II.7.4. Potentiel Zêta.....	20
II.7.5.Grosseurs et concentration des particules colloïdales.....	20
II.7.6.Etat d'hydratation.....	21
II.7.7.Electrifications des particules.....	21
II.7.8.Concentration du coagulant.....	21
a)Influence de la dose du coagulant.....	21
II.7.9.Vitesses et temps d'agitation.....	22

II.8.Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination des métaux par Coagulation-Floculation	22
II .9. Conclusion.....	23

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre I : Méthodes et matériels

I.1.Introduction.....	24
I.2. Eaux usées industrielles.....	24
I.2.1. Le point de prélèvement.....	24
I.2.1. Caractéristiques physique-chimiques des eaux usées industrielles.....	24
I.3. Détermination des paramètres physico-chimique des eaux.....	24
I.3.1.Le pH (potentiel Hydrogène)	25
I.3.2.Conductivité.....	25
I.3.3. Préparation du coagulant.....	26
I.3.4. Description des essais de coagulation – floculation.....	26
I.4.Méthode de dosage du cuivre.....	27
I.4.1.La méthode potentiométrique.....	28
I.4.2.La spectrophotométrie d'absorption atomique	28
I.4.3.Principe de fonctionnement	29
I.4.5.Dosage du cuivre (Cu)	30
I.4.6.Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre.....	31
I.5. Conclusion	31

Chapitre II :Elimination du cuivre par coagulation – floculation en utilisant le sulfate d'aluminium – comparasion avec le chlorure ferrique

II.1. Introduction.....	32
II.2. L'effet de la dose du coagulant sur la variation des paramètres physico- chimiques des eaux usées industrielles.....	32
II.2.1.Variation du pH	33
II.2.2.Variation de la conductivité	34

II.3. Effet de la dose optimale du coagulant sur l'élimination du cuivre	35
II.4. Effet du pH	37
II.5. Conclusion.....	39
Conclusion générale.....	40
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en développement. Parmi ces sources de pollutions, la production des eaux usées industrielles, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable. Ces rejets provoquent une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu et génèrent de nombreuses maladies hydriques (OMS 1989 ; PNUD., 2006). Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (Benguella et Benaïssa, 2002). Parmi ces métaux, on trouve le cuivre. Diverses méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses existent. Elles sont basées sur des phénomènes de précipitation chimique (DNHW, 1993), d'échange d'ions (Rajec et al., 1996), de biosorption (Benguella et Benïssa, 2002) ou d'adsorption (Cousin, 1980) et la coagulation-floculation (J. Labanda et al., 2009). La coagulation-floculation est un processus physico-chimique, qui permet de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques.

L'objectif de cette étude est d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre présent dans les eaux usées par coagulation floculation en utilisant deux coagulant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique). Notre travail se présente en deux grandes parties :

La première partie de ce travail est relative à l'étude bibliographique :

- nous avons jugé utile de rappeler dans un premier chapitre quelques généralités sur le cuivre (propriétés et impacts sur la santé et sur l'environnement.
- deuxième chapitre, donne une vue générale sur le phénomène de coagulation-floculation.

La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation et elle est présentée en deux chapitres :

- Nous décrivons dans le premier chapitre les différents protocoles expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude.
- Le deuxième chapitre est d'étudié les possibilités d'élimination du cuivre présent dans les eaux usées de provenance industrielle par coagulation- floculation en utilisant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique comme coagulants.

En fin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

PREMIERE PARTIE
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LE CUIVRE
ET SON IMPACT SUR LA SANTE
ET SUR L'ENVIRONNEMENT

I.1. Introduction

Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols, La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles. Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bio accumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme. Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité).

Dans ce chapitre nous exposerons successivement, les généralités sur le cuivre et d'expliquer ses propriétés physico- chimiques et l'impact sur la santé humaine et sur l'environnement, ainsi que quelques procédés d'élimination de ce métal.

I.2. Généralités sur le cuivre

I.2.1. Définition du cuivre

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de F électricité en fond un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (**Robert R ,2003**).

I.2.2. Les origines du cuivre

a) Origine naturelle

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée et pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec. Les principaux minerais du cuivre sont: soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopyrite CuFeS₂) et la bomite (Cu₃FeS₃), soit des oxydes, comme la malachite [Cu₂CO₃(OH)₂], la chrysocolle (CuSiC₃·3.2H₂O) et la chalcantite (CuSC₄·4.5H₂O). Le cuivre existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg/Kg. En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans des nombreuses industries. Parmi ces industries les plus importantes sont: l'électrotechnique (75% de la production), les matériaux de couverture des bâtiments, le matériel de cuisine, le matériel des laboratoires de chimie ou de pharmacie et la production des alliages.

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont: Le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium. (**Amirouche. L, 2011**).

b) Origine et présence dans l'environnement

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. L'ion Cu⁺ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu²⁺ forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques.

Le cuivre migre en profondeur dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide et risque donc de contaminer l'eau souterraine. Les matières en suspension des cours d'eau sont fortement chargées en cuivre. Les sources anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liées à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre métal (plus ou moins pur, affiné ou raffiné) et/ou des composés du cuivre et/ou des alliages du cuivre.

Les apports de cuivre anthropique ont principalement pour origine : les activités industrielles qui émettent majoritairement dans les eaux et les sols. Les activités agricoles (les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles car l'alimentation des élevages bovins, porcins et de volailles est complétement en cuivre ; les traitements phytosanitaires des cultures des vignes et

des arbres; l'utilisation d'engrais minéraux ; l'épandage de composts et des boues issues des STEP) qui émettent principalement vers les sols.

I.3. Propriétés physico-chimiques du cuivre :

Le cuivre possède une haute conductivité thermique et électrique, à température ambiante. Le cuivre résiste à la corrosion de l'air et de l'eau. Mais il est attaqué par les acides (**Sigg, Behra et Stumm, 2006**). Les modèles pour les eaux naturelles montrent que le cuivre est sous forme de Cu^{2+} jusqu'à un pH de 6 (figure 1.1). Entre pH 7 et 8, il se trouve sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}(\text{CO})_3$. À pH au dessus de 8, il y a formation du complexe $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

I.3.1. Propriétés physiques du Cuivre

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées ($a = 0,366$ nm). C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité mais cette conductivité est très affectée par les éventuelles impuretés (phosphore, arsenic et aluminium notamment). Les atomes étrangers déforment le réseau et rendent plus difficile le transport des électrons. La résistance à la traction est faible et l'allongement important. Les propriétés physique du cuivre présentées ci-dessous sont assez favorables à la mise en forme à chaud et à froid. Le cuivre et ses alliages présentent cette intéressante particularité que leurs caractéristiques mécaniques s'améliorent lorsque la température baisse (**D. Ozc, A. Ersoy-Mericboyu., 2009 et Hadoud, 2011**).

Du côté des hautes températures, au contraire, ils présentent deux inconvénients: la résistance à l'oxydation décroît avec la température et les caractéristiques mécaniques diminuent dès 200°C pour le cuivre pur. Les cupronickels et les cupro-aluminiums sont, parmi les alliages de cuivre, ceux qui résistent le mieux aux températures élevées. Pour ces alliages, la température limite est de l'ordre de 400 à 500°C selon le temps qu'ils demeurent à ces températures. Lorsqu'il faut associer résistance à la température et conductivité électrique, par exemple, on peut utiliser des matériaux composites.

- Symbole : Cu
- Poids atomique : 63.54
- Structure électronique $1\text{S}^2, 2\text{S}^2, 2\text{P}^6, 3\text{S}^2, 3\text{P}^6, 3\text{D}^{10}, 4\text{S}^1$
- Isotopes: Cu^{63} (69.2%); Cu^{65} (30.8%)
- Densité : 8.92 (selon une autre source 8.86 à 15°C et 8.36 à 100°C)
- Température de fusion : 1084°C

- Température ébullition : 2305 à Patm
- Résistivité : 1.7347 micro ohm par cm³ à 20°C - potentiel électrode : Cu cristallise - 0.3472V à 25°C - Coefficient de poisson 0.34 à 20°C
- Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours : 170.10-6g/l - Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours : 180.10-6g/l

I.3.2. Propriétés chimiques du cuivre

Le cuivre est caractérisé par un transfert d'électrons entre un oxydant, capable de capter des électrons, et un réducteur, capable de céder des électrons. Ces derniers n'existent pas libres en solution aqueuse, donc il faut que tout électron perdu par un réducteur soit capté par un oxydant. Les oxydant et les réducteur être des atomes, des ions ou des molécules. Les ions cuivre sont de très bons oxydants. Par exemple, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre CuSO₄ un dépôt rouge de cuivre métallique pur se forme sur la lame de zinc.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. L'ensemble des caractéristiques chimiques sont regroupés dans le (tableau I.1) (Hadoud, 2011)

Tableau I.1 : Les propriétés chimiques de cuivre

Colonne1	Cuivre (29Cu)
Symbole chimique	Cu
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ *
Abondance naturelle	92.23%
Masse atomique (g/mol)	63.546
Rayon atomique (nm)	0.128
Rayon ionique (nm)	0.096(+1) : 0.069(4-3)
Electronégativité de Pauling	1.9
Masse volumique (en g.cm ³)	8.9
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595

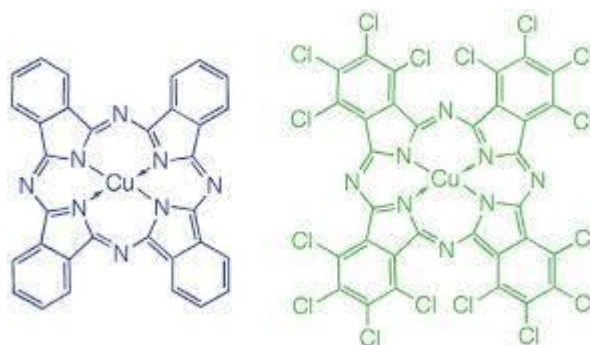


Photo I.1 : Structure chimique du cuivre

I.3.3 Propriétés biologiques :

A très faible dose. Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure (**OMS ICPS, 1998**). Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques. Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine.

I.4. Les domaines d'application du cuivre :

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique. A l'état métal, le cuivre est principalement employé en électricité, en métallurgie pour la composition d'alliage. Sous forme de sels cuivreux ou cuivrique, on l'utilise dans l'industrie, en agriculture ou enfin en pharmaceutique dans le domaine industriel, le cuivre peut servir de catalyseur, comme stabilisant chimique ou en électrolyse, il peut entrer dans la composition de pigments, sert en photographie, enfin, il peut être un agent antirouille ou de préservation du bois.

En agriculture, le cuivre entre dans la composition de produits tel que les fongicides ou insecticides avec par exemple la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes. Depuis plus d'une centaine d'années, le cuivre est utilisé principalement en tant que fongicide en viticulture majoritairement (83 %) mais aussi pour la culture fruitière (14 %), pour la culture légumière (2 %) et la culture de la pomme de terre (1 %). Il est utilisé pour le traitement des parties aériennes des cultures. Enfin il peut être utilisé comme antiseptique externe. (**Lamand, 1992 cité par Cassereau, 2001**)

I.4.Impacts du cuivre sur la santé et sur l'environnement :

I.4.1. Impact du cuivre sur l'environnement :

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours (**Hebert C.D., et al, 1993**).

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basique ment signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre.

La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations.

I.4.2. sur la santé humaine

Le cuivre est naturellement présent dans les fruits et les légumes, et il est nécessaire à la croissance et au fonctionnement des plantes. La terre est la principale source, mais de petites quantités peuvent être liées à des fongicides à base de cuivre. En général, plus la terre est riche en cuivre, plus la teneur en cuivre des plantes sont élevée. Toutefois, le taux d'acidité et la composition des matières organiques du sol peuvent avoir une incidence sur la quantité de cuivre que les plantes absorbent. L'acidification du sol par l'application de certains engrais comme le nitrate d'ammonium ou des matières organiques, telles que la sphaigne et les aiguilles de pin, peut accroître la quantité de cuivre absorbée par les plantes. Inversement, on peut réduire la quantité qu'absorbent les plantes en incorporant au sol des matières non acide (compost ou fumier) ou de la chaux.

Tous les organismes vivants, dont les êtres humains, ont besoin de cuivre pour vivre. Toutefois, à des concentrations élevées, le cuivre présent dans l'eau peut être nocif pour la santé. La consommation d'eau contenant du cuivre à des concentrations supérieures aux limites recommandées a des effets immédiats comme la nausée, les vomissements, la diarrhée et les crampes d'estomac. Ces effets peuvent être ressentis à partir de 4 mg/L. Les taches de couleur bleue verte présentes sur les raccords de tuyauterie, les éviers et lavabos ainsi que les baignoires, révèlent la présence de cuivre dans l'eau.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux. H peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

I.5.Procédés utilisés pour éliminer le cuivre:

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement :

les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques. (P. Diard, 1996).

I.5.1. Procédés de transfert liquide-solide :

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) (P. Diard, 1996).

a) Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes. (P. Diard, 1996).

b) Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction (R. LevieL, 1989). Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum (W. W. Eckenfelder, 1982).

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux (J. Wanîe, 1995).

c) Echange d'ion :

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage quelle. La mise en place du procédé

d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté. Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- Echangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- Echangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse (Ch. Oehme, 1971).

d) Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé (Tomel, 1989). De nombreux composés de faible coût ont été développés et testés pour éliminer les ions de métaux lourds (cuivre). Toutefois, l'efficacité d'adsorption dépend du type d'adsorbants. La Bi sorption des métaux lourds (cuivre) des Solutions aqueuses est un procédé relativement nouveau qui s'est avérée très prometteur pour l'élimination du cuivre dans les eaux usées.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés de cuivre dans les eaux usées.

d) coagulation-floculation

La coagulation-floculation brise la stabilité attribuée aux colloïdes par introduction d'un réactif chimique appelé coagulant et apprête les particules déstabilisées à la floculation. Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation pré cinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation ortho cinétique). Les particules en suspension, à dimension inférieure au μm , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute. Cette stabilité peut s'expliquer par la théorie de la double couche ionique.

En effet, la particule en suspension acquiert dans les eaux, sa charge primaire avant que les ions voisins, de signe opposé, la rejoignent pour y adhérer de sorte que, ceux qui sont les plus proches forment autour d'elle une gaine ou une sorte d'écran protecteur. La concentration de ces ions diminue rapidement en s'éloignant de la particule.

Il en résulte ainsi la formation d'une couche fixe adhérente à la surface et d'une couche diffuse formant un nuage d'ions. cet ensemble stable (particule + double couche ionique) crée le potentiel Zêta, lequel est d'une grande importance dans le domaine de traitement des eaux. Il détermine la mobilité électrophorétique de la particule, et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation-floculation.

f) Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays (**N.M. Haimour et S. Emaish., 2009**).

Parmi ceci, le processus de la biosorption, correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

I.6. Conclusion

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, le cuivre est très largement utilisé par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité.

CHAPITRE II
GENERALITES SUR LE PROCEDE
DE COGULATION -
FLOCCULATION

II. 1 Introduction

L'intérêt principal du traitement des eaux usées réside dans la réutilisation des sous produits comme les effluents traités, ou par contre dans leur rejet sans conséquences néfastes dans la nature. Plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées ont été testés, et les plus utilisés en matière de traitement des eaux usées aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation floculation. La coagulation-floculation est un processus physico-chimique, qui permet de transformer la suspension colloïdale ainsi que la matière organique dissoute en des particules plus importantes aptes à sédimenter. L'efficacité de cette étape de traitement est liée au pH, au type et au dosage du coagulant ainsi qu'à la nature des particules et des matrices minérales et organiques. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter d'une part des généralités sur le procédé de coagulation floculation et d'autre part les principaux travaux réalisés sur l'élimination des composés organiques et particules colloïdales par coagulation-floculation.

II.2. Le procédé de coagulation- floculation

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration. On distingue ainsi quatre mécanismes de base pour la déstabilisation des particules colloïdales (Benefield, Judkins et Weand, 1982; Desjardins, 1988).

II.2.1. Compression de la double couche (coagulation électrostatique)

Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une dispersion colloïdale, la charge de la surface ne change pas si la charge est causée par une imperfection du cristal comme dans le cas des particules d'argile. Toutefois, l'addition de l'électrolyte va augmenter la densité de charge dans la couche diffuse en favorisant 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 la surface potentielle avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte, ce qui permet aux forces attractives de van der Waal's de devenir plus dominantes, favorisant ainsi l'agrégation des particules. A une concentration d'électrolyte élevée la force de répulsion disparaît et l'agglomération des particules se fait rapidement. Mais, aucune

rentabilisation des particules due à une inversion de charges ne devrait apparaître après ajout d'un surplus de coagulant (**Benefield, Judkins et Weand., 1982**).

II.2.2. Adsorption et neutralisation des charges

Certaines espèces chimiques sont capables d'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 de la surface potentielle et une déstabilisation des particules colloïdales. 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. La déstabilisation par adsorption diffère de la déstabilisation par compression de la double couche en trois points principaux.

- Premièrement, les espèces adsorbables sont capables de déstabiliser les colloïdes à un dosage beaucoup plus faible que les espèces non adsorbables.
- Deuxièmement, la déstabilisation par adsorption est stoechiométrique. La quantité de l'électrolyte nécessaire pour la coagulation par compression de double couche n'est pas stoechiométrique et elle est pratiquement indépendante de la concentration du colloïde.
- Troisièmement, il est possible qu'une surdose d'une espèce adsorbable Cause une rentabilisation 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 charge peut être expliqué par une prédominance des interactions chimiques sur les effets de répulsion électrostatique dans certains cas (**Benefield, Judkins et Weand., 1982**).

II.2.3. Emprisonnement des particules dans un précipité

L'emprisonnement et l'adsorption des colloïdes sur des floccs d'aluminium se font lorsque des quantités suffisantes de $(Al_2(SO_4)_3, 18H_2O)$ sont ajoutées. Il se forme ainsi, en fonction du pH, un précipité $Al(OH)_3$, la forme flocculante du coagulant, possédant généralement des propriétés intéressantes d'adsorption. Le pH de l'eau à traiter doit se situer dans une plage du pH optimum où on a une coexistence entre les formes coagulantes et la forme flocc. Le précipité formé, appelé flocc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation. Ce processus n'est plus stoechiométrique et ne dépend plus de la charge du coagulant (**Edeline., 1992**).

II.2.3.1. Adsorption et pontage

Plusieurs composés naturels comme l'amidon, la cellulose, les polysaccharides et les protéines, ainsi qu'une large variété de polymères synthétiques sont connus pour leurs propriétés coagulantes. Ces produits sont caractérisés par leur grande masse moléculaire et, de plus, ont de multiples charges électriques tout au long de leurs chaînes d'atomes (**Benefield, Judkins et Weand.,**

1982). La recherche a montré que les polymères, qu'ils soient cationiques ou anioniques, sont tous les deux capables de déstabiliser les particules colloïdales chargées négativement. Cependant, ni le modèle de la compression de la *double couche* ni le modèle de la *neutralisation de charge* ne peuvent être utilisés pour expliquer ces résultats. (Ruehrwein et WARD.,1952 et Lamer et Healy.,1963) ont développé une théorie des ponts chimiques qui est valable pour expliquer le comportement observé de ces composés polymériques.

Les molécules des polymères, très longues, contiennent des groupes chimiques qui peuvent adsorber des particules colloïdales à une de ses 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 des polymères. Il peut y avoir rentabilisation de la suspension ; dans ces conditions, les sites libres de plusieurs molécules de polymères s'accrochent à une même particule colloïdale. D'après (Benefield, judkins et Weand., 1982), la fixation des polymères sur la particule peut résulter d'une attraction coulombienne, des liaisons d'hydrogène, des forces de van der Waals ou d'échanges d'ions.

II.3. Les colloïdes, caractéristiques et propriétés

II.3.1. Définition des colloïdes

Les solutions colloïdales présentent des propriétés intermédiaires entre celles d'une solution moléculaire ou ionique et celles d'un système solide. Elles diffèrent par leur taille, les plus fines étant les plus difficiles à éliminer, c'est-à-dire que ces dispersions colloïdales dépendent de la dispersion granulométrique et de la forme des particules mais aussi des forces d'interactions entre ces particules, ce qui se traduit par des collisions générées par un mouvement brownien important du fait de leur infime dimension. L'efficacité de ces collisions entraîne une stabilité ainsi que d'autres propriétés de dispersions menant à l'agrégation.

La dispersion est infiniment stable si toutes les collisions sont inefficaces. Ces phénomènes se présentent dans une très grande partie des eaux naturelles et surtout des eaux usées qui contiennent des particules affectant leur consommation ou leur réutilisation. Ces dernières sont soit des impuretés dissoutes ou des sels minéraux, des molécules organiques, des colloïdes ou des solides en suspension (Hector Kicardo Hernandez de Leon., 2006).

II.3.2. Structure des colloïdes

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau, Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de STERN, qui attire à son tour des *anions* accompagnés d'une faible quantité des cations ; c'est la couche *diffuse* ou de GOUY. U y a donc formation d'une

double couche ionique, l'un accompagnant la particule lors de ces déplacements, l'autre déplaçant indépendamment ou avec un certain retard (Figure II.2). IL existe entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de NERNST, qui varie en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde.

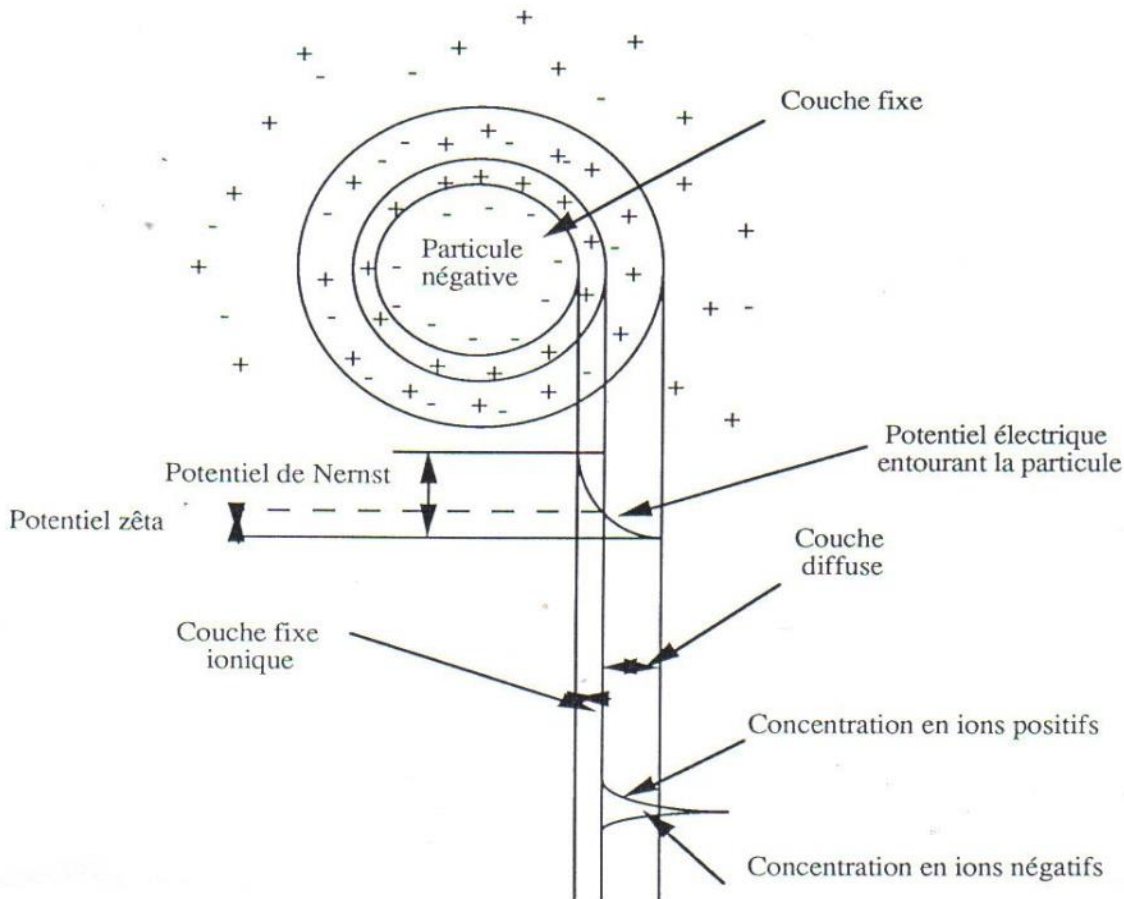
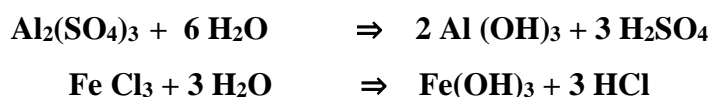


Figure II.2: Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche (Claude Cadot, 1999).

Dans la couche de Stern, le potentiel de NERNST décroît linéairement car les cations constitutifs sont empilés uniformément. En revanche, dans la couche de GOUY, le potentiel électrostatique varie de manière non linéaire, étant donné que la répartition ionique résulte d'un mélange aléatoire de cations et d'anions. La valeur du potentiel à la surface de la couche de NERNST est appelée potentiel zêta. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Dans les eaux naturelles, sa valeur varie de -30 à -35 mV. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement. C'est pourquoi, les colloïdes sont très stables et inhibent toute agglomération.

II.4. Les coagulants et leur utilisation

L'efficacité de la clarification dépend d'abord du coagulant utilisé. Plusieurs agents chimiques peuvent être employés dans le procédé de coagulation floculation. Les sels métalliques sont indéniablement les coagulants les plus utilisés dans le monde actuellement. Récemment, plusieurs types de coagulants et de floculant inorganiques sous formes de polymères ont été développés et sont maintenant largement utilisés en Chine, au Japon, en Russie et Europe de l'Est (**Wang et al., 2004**). Les coagulants les plus efficaces sont des sels de métaux, à bases d'aluminium ou de fer. Ce sont principalement des sels d'aluminium ou de fer. L'ajout des ions Al^{3+} et Fe^{3+} dans l'eau provoque la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium ou de fer avec libération d'une certaine quantité d'acide.



Les hydroxydes de fer [$Fe(OH)_3$] et d'aluminium [$Al(OH)_3$] ainsi formés sont insolubles et précipitent entraînant avec eux les particules de colloïdes. L'acidité libérée doit être compensée par ajout d'une base (soude, chaux, carbonate de sodium,...) car les coagulants minéraux sont très sensibles au pH. L'emploi des coagulants minéraux a été largement utilisé dans les procédés physico-chimiques d'épuration en raison de leur faible coût et de leur facilité d'approvisionnement. (**Thebault P., 1978 ; Lefebvre E., 1990 ; Seghiri R., 1996**).

Parmi les principaux coagulants minéraux utilisés, on peut citer :

- sulfate d'alumine
- chlorure ferrique
- chloro-sulfate de fer
- chlorure d'aluminium,
- sulfate de fer
- polychlorure d'aluminium
- polychloro sulfate d'aluminium
- chaux

II.4.1. Sulfate d'aluminium

L'efficacité de la clarification dépend d'abord du coagulant utilisé. Les coagulants les plus généralement efficaces et utilisés sont des sels de métaux, à bases d'aluminium ou de fer. Pour l'utilisation des sels de métaux à base de fer à dose élevée induit souvent une coloration rouille de l'eau traitée: c'est le principal inconvénient de ces produits (**Mouchet. P, et al., 1981 ; Dentel., 1991**).

- La gamme de pH d'utilisation est de 5,7 à 7,2 (Optimum 6).
- Sa formule générale est : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, n \text{ H}_2\text{O}$.
- Produit commercial $n = 14$, produit pur $n = 18$.
- Il est disponible sous différentes formes solides (selon les fabricants),
- Concassé, morceaux de 10 cm de large et de 1 cm d'épaisseur environ,
- Noisette, granulométrie comprise entre 2 et 12 mm ou 3 et 35 mm,
- Poudre, granulométrie courante de 0,1 à 3 mm,
- Sous forme de solution aqueuse à 8,2% d' Al_2O_3 (oxyde d'aluminium ou Alumine).
- solution à 600 ou 720 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ environ de sulfate d'alumine cristallisé.

II.4.2. Chlorure ferrique

- La gamme de pH d'utilisation est de 5,5 à 8,5 (Optimum 8).
- Sublimé ou cristallisé (FeCl_3 ou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ;
- Sa formule à l'état pur est FeCl_3 .
- Pour le traitement des eaux, il est uniquement utilisé sous forme de solution aqueuse D'environ 592 g/l (41 % en FeCl_3 , en poids).
- Il est stocké en bonbonnes, en containers ou citernes

II.5. Le procédé de floculation

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a justement pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules. Pour mieux illustrer ceci (**Teramoto., 1993**). La théorie des ponts chimiques propose que la molécule de polymère soit attachée à la particule colloïdale par un ou plusieurs sites L'attachement résulte d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange des ions, liaisons d'hydrogène, ou des forces de van der Waal's s'ils ont des charges de même signe (**Benefield, Judkins et Weand. 1982**)(figure II.2). Cette action de pontage a pour résultat la formation de flocons ayant tendance à se décanter. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif le floculant ou adjuvant de floculation. Deux phénomènes de transport régissent la floculation :

- La floculation péri cinétique liée à la diffusion brownienne (agitation thermique)

- La floculation ortho cinétique est liée à l'énergie dissipée. L'efficacité de cette floculation qui permet d'obtenir le floc volumineux séparable est donnée dans la pratique par le gradient de vitesse G correspondant au régime turbulent.

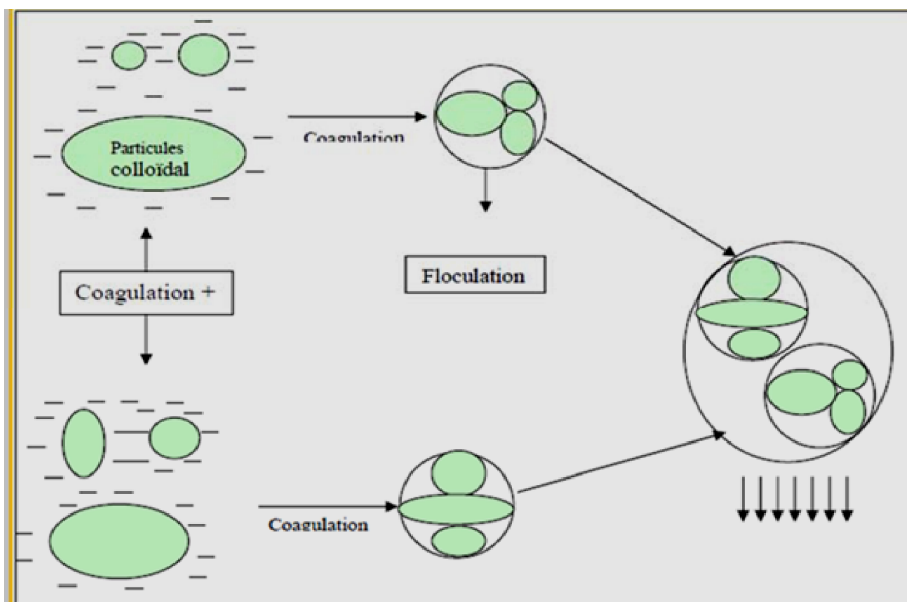


Figure II.3 : Le procédé de coagulation / floculation

II.5.1. Différents types de flocculants

Les principaux agents de floculation sont les polymères minéraux tels que la silice activée, les polymères naturels extraits de substances animales ou végétales et les polymères de synthèse apparus plus récemment et qui ont fait évoluer considérablement les performances de la floculation. Ces derniers sont les plus répandus dans le traitement des eaux ; on parle en général de floculation par les polymères (Julien, 1983 ; Adachi. Y et al., 1994). Les polymères organiques de synthèse sont des macromolécules composées de la répétition d'au moins un type de monomère. Si les monomères sont ionisables, ils peuvent s'ioniser en solution et conférer au polymère des charges. On distingue ainsi les polymères neutres (pas de charge), cationiques (charge positive) et anioniques (charge négative). L'action flocculante des polymères est fortement influencée par leur conformation en solution. Étendue, leur masse moléculaire peut être très élevée ($\gg 100$ pm) mais en solution, la présence de force ionique peut masquer les charges du polymère et lui conférer une conformation moins étendue (< 1 pm). La silice activée est un des premiers aides-coagulants utilisés. Son coût est faible et elle est efficace en eau froide lorsqu'elle est combinée avec le sulfate d'aluminium. Elle est produite à partir d'une solution de silicate de sodium à laquelle on ajoute un réactif pour l'activation qui résulte

en la formation d'un gel (**Julien, 1983**). La silice est souvent activée par neutralisation à l'aide d'un acide, soit l'acide sulfurique ou le chlore gazeux.

II.6. Les adjuvants de floculation

Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation qui sont des colloïdes de même charge que les particules à floculer, ajoutés pour en augmenter la concentration et de là le nombre de chocs entre les particules. Les plus utilisés sont la silice activée, les poly électriques, le charbon actif, la bentonite,...

II.7. Les paramètres liés à la coagulation -floculation

Le processus de coagulation est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs. Dans cette partie, nous discutons brièvement des effets de la température, du pH et de l'alcalinité. Dans un souci de concision, seuls ces paramètres sont abordés dans le cadre de notre projet de recherche. Toutefois, il convient de préciser que d'autres paramètres tels que la dose du coagulant, la concentration des particules colloïdales, la couleur, la présence d'anion et cations, l'intensité du mélange et le potentiel Zêta sont importants. (**Lakhdari Bouazza, 2011; Cardot C, 1999; Dentel S.K, 1991; Guesbaya N., 1998**).

II.7.1. Effets de la température

Comme toute réaction chimique, la floculation est accélérée par l'élévation de température. La floculation des eaux froides est donc plus lente et moins complète que celle des eaux chaudes. D'autre part, la rapide augmentation de la viscosité de l'eau lorsque la température s'abaisse (la valeur de la viscosité passe de 1 à 2 entre 25 et 0°), joue contre la fréquence des rencontres des particules dans la phase de floculation ortho cinétique et diminue le nombre de chocs efficaces, enfin cette viscosité entrave le phénomène de décantation. Nous savons qu'une baisse de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques. L'équation d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur les constantes cinétiques.

II.7.2. Effets du pH

Le pH est un des paramètres qui affecte beaucoup plus la coagulation floculation. Son contrôle est donc conseillé. Selon les caractéristiques d'une eau, il existe un pH optimal permettant la meilleure coagulation. Ce pH se situe souvent dans la plage où la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. Le contrôle du pH permet aussi d'améliorer la coagulation lorsque la température de l'eau est faible. Il existe un pH de floculation optimum pour un type d'eau et un floculant donné : ce pH résultera de celui de l'eau brute, de l'action du coagulant qui consomme des ions OH⁻ et de l'éventuelle introduction d'un réactif correcteur.

Aux valeurs habituelles de pH rencontrées dans les eaux naturelles, les ions OH^- libres n'existant pas, ils résulteront de la décomposition des bicarbonates (HCO_3^-) par le flocculant (et formation de gaz carbonique CO_2)

II.7.3. Valence des colloïdes

Selon la nature des particules colloïdales et leur interaction vers le milieu aqueux, c'est-à-dire leur facilité d'échange des cations périphériques selon qu'elle s'avère forte ou faible, elle favorise plus ou moins le processus de coagulation.

II.7.4. Potentiel Zêta

Par suite de l'existence de la charge primaire, un potentiel électrostatique existe entre la surface de la particule et la charge de la solution. Ce potentiel a une valeur maximale à la surface de la particule et décroît avec la distance à partir de la surface, cette décroissance est affectée par les caractéristiques de la couche diffuse, ainsi que par le nombre et le type des ions dans la solution chargée.

A une force ionique élevée, le potentiel électrique décroît vers zéro dans courte distance. Quand deux particules similaires s'approchent l'une de l'autre il y a interaction entre leurs couches diffuses, cette interaction électrostatique produit toujours une force répulsive, une énergie potentielle répulsive, E_r apparaît et croît avec la diminution de la distance séparant les particules. Pour les systèmes colloïdaux contenant des concentrations ioniques élevées Hans la solution chargée, l'interaction répulsive est plus petite que celle des systèmes contenant une faible force ionique.

Certaines forces attractives existent entre tous les types de particules colloïdales quelque soit leur nature chimique. Ces forces attractives dites forces de van der Waals, sont responsables de l'agrégation de plusieurs systèmes colloïdaux. Leur ampleur dépend de la nature des atomes qui forment les particules colloïdales et de leur densité.

Ces forces attractives diminuaient avec l'augmentation de la distance séparant les particules, ainsi que l'énergie potentielle attractive qui en résulte.

II.7.5. Grosseurs et concentration des particules colloïdales

Il existe un seuil propice, pour la coagulation, du point de vue dimensionnel. Pour les particules dont les dimensions sont inférieures au micron, les forces de surface deviennent prépondérantes vis-à-vis des forces de masse. Dans ces conditions, on constate un état de dispersion stable due aux effets conjugués du mouvement brownien. De même, il s'avère que la concentration des particules ; c'est-à-dire le nombre de charges électriques à mettre en jeu pour rompre le potentiel zêta, a une grande influence sur la coagulation. Cette coagulation est très difficile quand la concentration colloïdale est basse, sachant que le taux de contact interarticulaire se trouve probablement baissé.

II.7.6. Etat d'hydratation

L'hydratation est un phénomène complexe dont les effets se répercutent sur le taux d'agrégation des colloïdes. Dans une solution aqueuse, les particules microscopiques s'hydratent et s'enveloppent de liquide inter micellaire. Cette monocouche d'eau absorbée chimiquement sur les surfaces des particules (ex : les oxydes métalliques, les argiles et le quartz) produit l'effet d'une gaine isolante protectrice, s'opposant à l'agrégation des particules, par réduction de la tension superficielle à **l'interface** particule liquide, par conséquent, la stabilité des colloïdes se trouve renforcée.

Aussi, les interactions colloïdes-eau peuvent retarder l'agrégation des systèmes colloïdaux. Ce phénomène peut être contrarié par l'augmentation de la quantité de coagulant et le prolongement de l'opération.

II.7.7.Électrifications des particules

Comme il a été souligné précédemment ; toutes les particules sont ionisées. Cette électrification est due soit aux constituants superficiels par adsorption préférentielle soit par combinaison de la particule avec le solvant suivie d'une dissociation de cette combinaison. La charge électrique agit par la modification de la tension superficielle si cette tension est positive, les particules s'agglomèrent ; si elle est négative, les particules se dispersent. En réalité, l'électrification n'est pas la seule cause de dispersion et ne fait que superposer son effet à ceux des autres agents. Mais elle s'avère un facteur prépondérant du moment que son abaissement au dessous d'un certain point critique provoque ou au moins accélère la coagulation.

II.7.8.Concentration du coagulant

a) Influence de la dose du coagulant

La dose de réactif est un paramètre à prendre en compte, le coagulant qui est habituellement fortement acide a tendance à abaisser le pH de l'eau. Pour se placer au pH optimal, il est possible d'ajouter un acide ou une base. Une dose de coagulant excessive entraîne une restalinisation des particules et augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante.

La quantité de réactifs ne peut se déterminer facilement, pratiquement, la dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta (nécessite un matériel très coûteux), soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de "Jar- Test".

La difficulté principale est de déterminer la quantité optimale de réactif à injecter en fonction des caractéristiques de l'eau brute.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle de connaissance simple qui permet de déterminer le taux de coagulant en fonction des différentes variables affectant le procédé. Cet essai consiste à mettre des doses croissantes de coagulant dans des récipients contenant le même échantillon. Après quelques instants. La dose optimale est donc déterminée en fonction de certains paramètres.

II.7.9. Vitesses et temps d'agitation

Lors de l'introduction du coagulant dans l'eau, on procède à une agitation rapide pour la dispersion et l'homogénéisation de la solution. Mais une agitation intense empêche l'agrégation des particules, tandis qu'une agitation prolongée, permet l'effraction des liaisons entre coagulant et la surface des particules, et le rabattement ultérieur des segments étendus sur la surface des particules.

II.8. Synthèse des travaux réalisés sur l'élimination des métaux par Coagulation-Floculation :

Plusieurs chercheurs ont étudié le phénomène de la coagulation-floculation et son rôle dans l'élimination des métaux en utilisant des réactifs comme coagulants (le sulfate d'aluminium-le chlore ferrique), nous nous bornerons ici à présenter les principaux axes de recherches dans ce domaine.

- **Matson (1928)** a été l'un des premiers à noter que les sels d'aluminium à certains pH pouvaient provoquer une inversion de la charge électrique des suspensions coagulées. Il suggère alors que ce sont les produits d'hydrolyse de l'aluminium qui sont responsables de ce phénomène. Les différentes étapes de cette hydrolyse ont depuis, intéressé de nombreux chercheurs. Il existe, en effet, de nombreuses espèces intermédiaires entre l'ion Al hydraté et le trihydroxyde d'aluminium.
- Différentes structures de complexes polynucléaires ont ainsi été proposées par **Brosset et al. 1954**, **Matijevic et Stryker (1966)**, **Hatden et Rubain (1974)**, **Bottero et al. (1980-1982)** ainsi que par **Kapol'skil (1987)**. Ainsi, selon la concentration en aluminium et le pH, l'action du coagulant peut s'effectuer soit par balayage (Sweep-coagulation) vers les pH basiques, c'est-à-dire ennoiment des particules à l'intérieur de floes d'hydroxydes d'aluminium plus ou moins chargés, soit par adsorption-déstabilisation à pH plus bas, avec un risque de reneutralisation de la suspension floculée à taux élevé.
- Selon les travaux publiés, on peut observer des déplacements des frontières entre ces différentes zones. **Miller en 1925**, le présent déjà quand il suggère que ce sont les sels constituant le milieu aqueux et particulièrement les anions qui sont responsables du décalage des zones optimales du pH de coagulation.
- Depuis **Marion et Rubain (1970)**, **Dehek et al. (1978)**, **Letterman et al. (1977-1983)**, ont travaillé sur ce sujet. De leurs études, il ressort que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation est principalement lié à l'affinité de l'anion considéré envers les sels d'aluminium présents. Les cations semblent eux n'avoir que peu d'influence, si ce n'est pas à pH élevé (**Packham- 1965**).

II .9. Conclusion

Chapitre II : Généralités sur le procédé de coagulation floculation

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

DEUXIEME PARTIE
ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

METHODES ET MATERIELS

I.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents réactifs utilisés, de l'appareillage et de la méthodologie expérimentale adoptée. En premier lieu, nous définissons les réactifs de coagulant utilisés et devront permettre de juger de l'efficacité du procédé de traitement étudié. Nous présenterons également, les méthodes de dosage du cuivre, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-test.

I.2. Eaux usées industrielles

I.2.1. Le point de prélèvement

Les déchets et les effluents industriels définissent largement la qualité et le taux de pollution de ces eaux usées. Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique et directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés. (Rodier, 2005 ; Khadraoui et Talab, 2008). Selon le type de l'industrie dont elles proviennent, Les eaux usées industrielles renferment des germes pathogènes et des matières minérales et/ou organiques insolubles, semi solubles et solubles. L'eau usée a été prélevée d'un rejet d'origine industrielle, provenant de la zone industrielle de Biskra. C'est un important pôle d'activité industrielle issue de l'unité de production de câblage UNICAB.

I.2.1. Caractéristiques physique-chimiques des eaux usées industrielles :

Les caractéristiques physico chimiques des eaux usées industrielles sont présentées sur le tableau I.1.

Tableau I.1 : Caractéristiques physique-chimiques des eaux usées industrielles

pH	CE (mg/l)	Fe ⁺ (mg/l)	PO ⁻² ₄ (mg/l)	SO ⁻² ₄ (mg/l)	MES (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Cu ⁺² (mg/l)	Zn ⁺² (mg/l)
9.85	4.89	2.89	1.48	658.4	17	>20	295	1,78	1,36

I.3. Détermination des paramètres physico-chimique des eaux

Les méthodes de dosages utilisées sont décrites par (Resjeck , F, 2002 et Rodier, J, 1996) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé : Les analyses de tous les paramètres ont été

effectuées au niveau de deux laboratoires (laboratoire de l'hydraulique et le laboratoire de recherche (LARGHYDE).

I.3.1. Le pH (potentiel Hydrogène)

Le pH mesure la concentration en ions H^+ de l'eau. Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau. Le pH est mesuré par un pH mètre digital, l'étalonnage est effectué avant chaque essai avec des solutions tampon 4,01 et 7,00



Figure I.1 : pH mètre

I.3.2. Conductivité

La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type (AD310) donnant des mesures en $\mu S/cm$. On utilise aussi le conductimètre pour mesurer la température, la salinité et le taux des matières solides dissoutes dans l'eau (TDS).



Figure I.2 : ConductimètreAD310

I.3.3. Préparation du coagulant

Nous avons utilisé les réactifs sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) et chlorure ferrique (FeCl_3) comme coagulants. Pour tous les essais de coagulation-floculation une solution mère est périodiquement préparée par dissolution de 10 g/l de chaque réactif dans de l'eau distillée.

I.3.4. Description des essais de coagulation – floculation

Les essais de Jar-test ont été réalisés sur un flocculateur à 6 agitateurs (flocculateur GLT4 6 POSTES) avec une vitesse de rotation individuelle entre 0 et 200 tr/min. cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de béchers remplis chacun de 500ml d'eau.

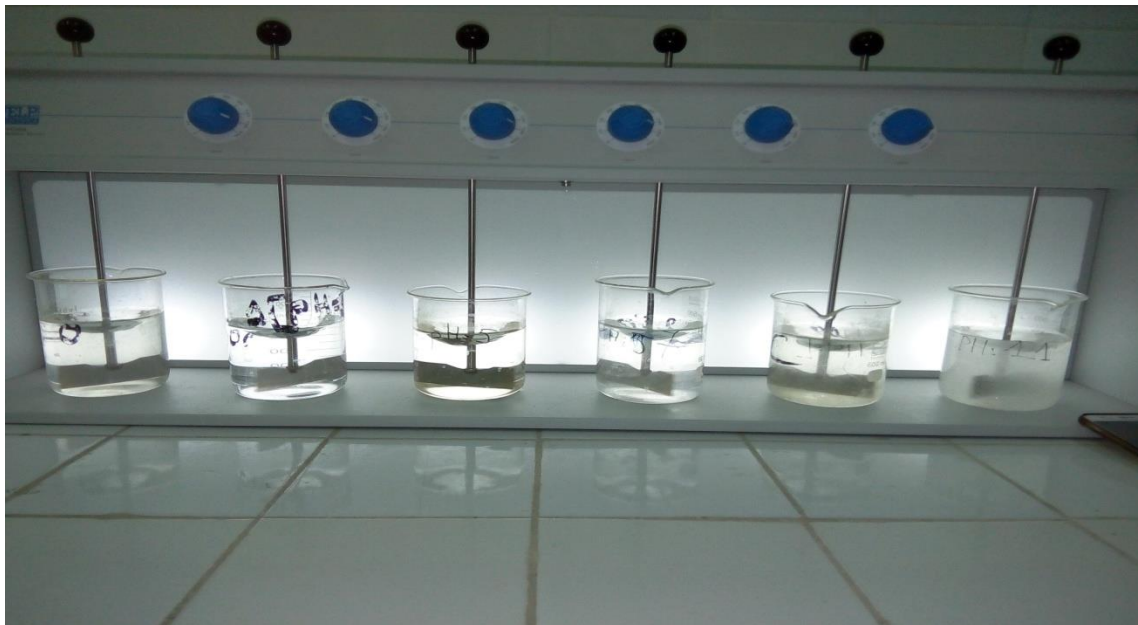


Figure I.3: Flocculateur (GLT4 6 postes)

Au cours de notre étude, l'eau usée industrielle et le coagulant sont soumis Pendant:

- 3min à une agitation rapide de 150 tr/min,
- La vitesse est par la suite réduite à 45tr/min (vitesse de formation des flocons et leur taux de grossissement) pour une durée de 30min.
- Après une décantation de 30min (Une phase durant laquelle le floc déstabilisé est entraîné vers le fond des béchers).
- Le surnageant est siphonné à l'aide d'une pipette pour éviter toute perturbation du floc formé.
- Déterminer les paramètres physicochimiques (pH, CE et Cu).

I.4.Méthode de dosage du cuivre:

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour doser les éléments présents à l'état de traces dans des matrices écologiques (des techniques gravimétriques, volumétriques et colorimétriques). La méthode colorimétrique la plus courante comprenait la formation de complexes métalliques solubles, de chélates, avec des composés organiques (*C. Biney et al FAO*). Les méthodes modernes telles que le dosage volumétrique par épuisement anodique et l'utilisation d'électrodes à sélection ionique reposent sur des principes électrochimiques.

D'autres méthodes emploient des techniques apparentées au nucléaire. Citons notamment l'émission X induite par protons (PIXE), l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la fluorescence X (XRF) et la spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence.

Mais la plupart de ces méthodes sont très coûteuses et leur emploi n'est mentionné que pour un très petit nombre d'études réalisées récemment en Afrique (**Kakulu et al., 1987; Akoto. B al., 1990; Onwumere et Oladimeji., 1990 et. Biney.C., et al).**

La méthode de loin la plus couramment utilisée pour le dosage des métaux lourds est celle de la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS). Elle a pour avantage d'être rapide, sensible, simple et de pouvoir analyser des mélanges complexes sans séparation préalable. Pour la plupart des métaux lourds, la technique de base comporte l'atomisation à la torche, tandis que pour certains métaux très faiblement concentrés, on utilise la technique du fourneau à graphite qui procède par atomisation électrothermique. Les méthodes à génération de vapeur peuvent être utilisées pour un petit nombre de métaux tels que As , Se et Sb, et le mercure est analysé par la technique de la vapeur froide.

I.4.1. La méthode potentiométrique

Le dosage de cuivre a été effectué par la méthode potentiométrique, on utilisant une électrode spécifique de l'élément testé avec une électrode de référence. Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion. L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques. Le potentiel de l'électrode de référence doit être connu et ne doit pas dépendre de la composition de la solution. Il doit aussi rester constant. Les électrodes de référence idéales doivent être réversibles, obéir à l'équation de Nernst, donner un potentiel constant au cours du temps et revenir au potentiel d'origine après avoir été utilisées. Mais de telles électrodes n'existent pas, les électrodes les plus utilisées sont les électrodes au calomel ou au chlorure d'argent.



Figure I.4 : Multi - paramètres

I.4.2. La spectrophotométrie d'absorption atomique :

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité

de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons. Les inconvénients majeures de cette technique sont les suivants : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution (M. Di Benedetto, 1997).

I.4.3.Principe de fonctionnement :

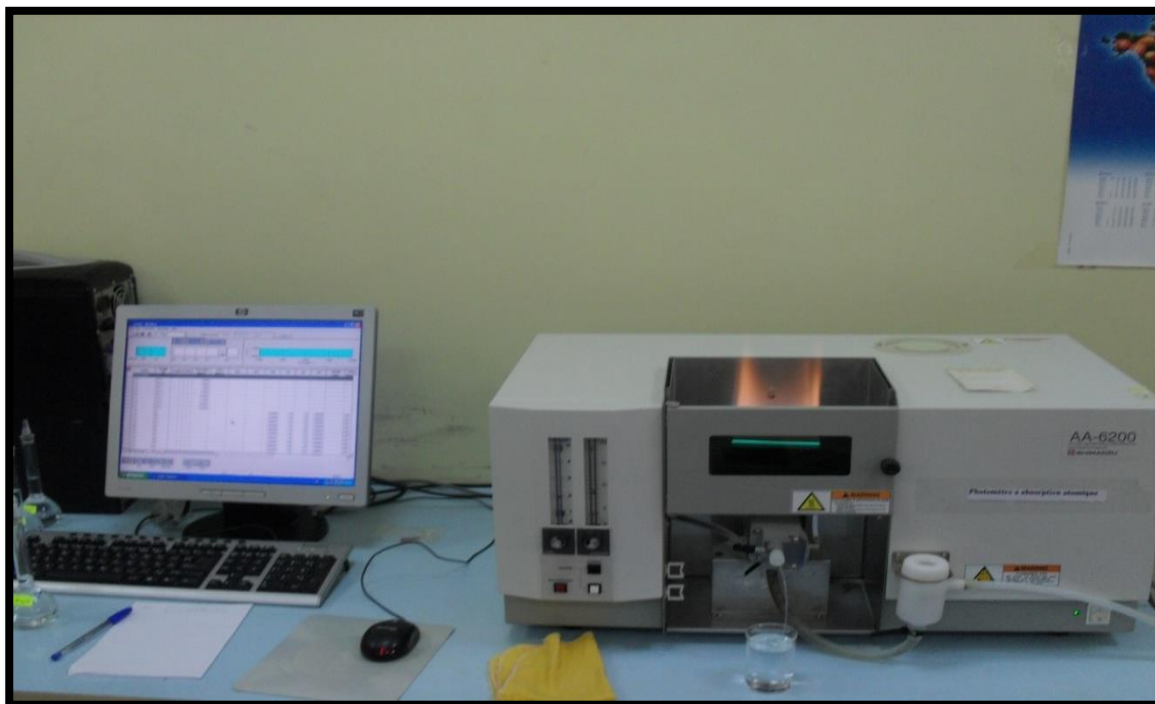
L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, tous originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée.

Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I_0 est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I

$$I = I_0 e^{-\epsilon l}$$

Où ϵ est le coefficient d'absorption de l'élément à analyser et l est la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la chambre d'absorption. L'absorption atomique est déterminée par la variation de la puissance rayonnante du faisceau incident en présence et en absence d'atomes analytes dans l'atomiseur. La largeur de la raie émise par la source lumineuse doit être plus petite que la largeur de la raie absorbée de l'analyte. La quantité d'énergie absorbée, à partir d'un faisceau de rayonnement pour la longueur d'onde d'une raie de résonance, augmentera avec l'augmentation du nombre d'atomes de l'élément sélectionné dans la chambre d'absorption (figure I.5). On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbée par les standards. La lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement. (PRADYAT, Patnaik 2004)

Figure I.5 : Spectrophotomètre d'absorption atomique



I.4.4. Dosage du cuivre (Cu) :

Nous avons utilisé pour le dosage du cuivre (Cu), un spectrophotomètre d'absorption atomique qui se trouve au sein du département d'Agronomie à l'université de Biskra.

I.4.5. Préparation de la solution mère de Cu :

Nous avons préparé la solution mère de cuivre en utilisant le sel soluble $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de masse molaire 241.59g/mol.

- Solution mère étalon à 1 g/l de cuivre.

Sel de cuivre.....	3.801g
Acide nitrique.....	60 ml
Eau bidistillée.....	1000 ml

I.4.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage du cuivre:

Tableau I.2 : Etalonnage du cuivre en eau bi – distillée

Concentration (mg/)	0	2	5	8	10	15
Absorbance (A)	0.0006	0.1237	0.2793	0.4319	0.5219	0.7054

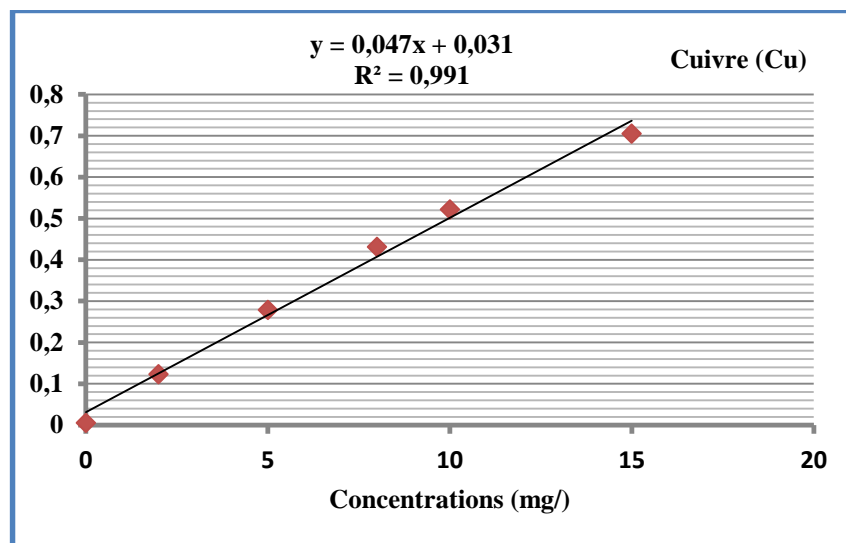


Figure I.6 : La courbe d'étalonnage du cuivre

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principales méthodes expérimentales et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons décrit ainsi la préparation des réactifs et les différents procédés analytiques nécessaires à nos essais. Nous avons également défini les conditions expérimentales pour la technique de Jar-test par laquelle nous avons réalisé, au cours des différentes étapes, nos manipulations de coagulation-floculation.

CHAPITRE II

**ELIMINATION DU CUIVRE PAR
COAGLATION – FLOCCULATION EN
UTILISANT LE SULFATE
D'ALUMINIUM – COMPARASION
AVEC LE CHLORURE FERRIQUE**

II.1. Introduction

Le traitement des eaux usées est devenu, de nos jours, une priorité, aussi bien pour préserver la santé humaine et l'environnement, que pour produire une eau qui pourrait être utilisée en agriculture, en industrie et en d'autres activités sociales. De nombreux procédés d'épuration ont été mis au point, parmi lesquels la coagulation- floculation en utilisant le chlorure ferrique et le sulfates d'aluminium comme coagulants.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'élimination du cuivre présent dans les eaux usées de provenance industrielle par coagulation. Les essais sont tous réalisés en eau usée industrielle de l'UNICAB par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, et différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la dose de coagulant, la concentration initiale du cuivre et le pH des solutions.

II.2. L'effet de la dose du coagulant sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux usées industrielles

L'essai de Jar-Test a été effectué sur une eau d'un rejet d'origine industrielle, provenant de la zone industrielle de Biskra. C'est un important pôle d'activité industrielle issue de l'unité de production de câblage UNICAB, que nous avons floculées par le sulfate d'aluminium et chlorure ferrique avec des doses variant de 20 mg/l à 250 mg/l. (Essai de Jar-T est déjà présenté au chapitre I expérimental).

Après décantation, nous avons prélevé une certaine quantité d'eau tout en évitant une éventuelle remise en suspension du floc, et nous avons déterminé les divers paramètres les plus influencés par cette étape. Les (tableaux II.1.et II.2) et les figures (II.1 et II.2), montrent les résultats obtenus pour chaque paramètre et la variation de la dose optimum de sulfate e d'aluminium et chlorure ferrique en fonction la qualité de l'eau brute.

Tableau II.1 : L'effet de la dose du coagulant (sulfate d'aluminium) sur la variation des paramètres physiques

Paramètres	La dose injectée de sulfate d'aluminium (mg/l)										
	0	20	50	80	100	120	150	180	200	220	250
Echantillon											
Conductivité (ms/cm)	2,11	2,09	2,08	2,07	2,07	2,05	2,05	2,04	2,03	2,01	2,01
pH	7,72	7,4	6,95	6,45	6,41	6,07	5,8	5,1	4,69	4,65	4,61
T C°	22	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

Tableau II.2 : Effet de la dose du coagulant (chlorure ferrique) sur la variation des paramètres physiques

Paramètres	La dose injectée de chlorure ferrique (FeCl ₃) (mg/l)										
	0	20	50	80	100	120	150	180	200	220	250
Dose de coagulants (mg/l)											
Conductivité (ms/cm)	2,18	2,16	2,16	2,15	2,14	2,14	2,13	2,12	2,12	2,11	2,1
pH	7,83	7,32	7	6,7	6,49	6,36	6,06	5,64	5,22	4,92	4,84

II.2.1.Variation du pH :

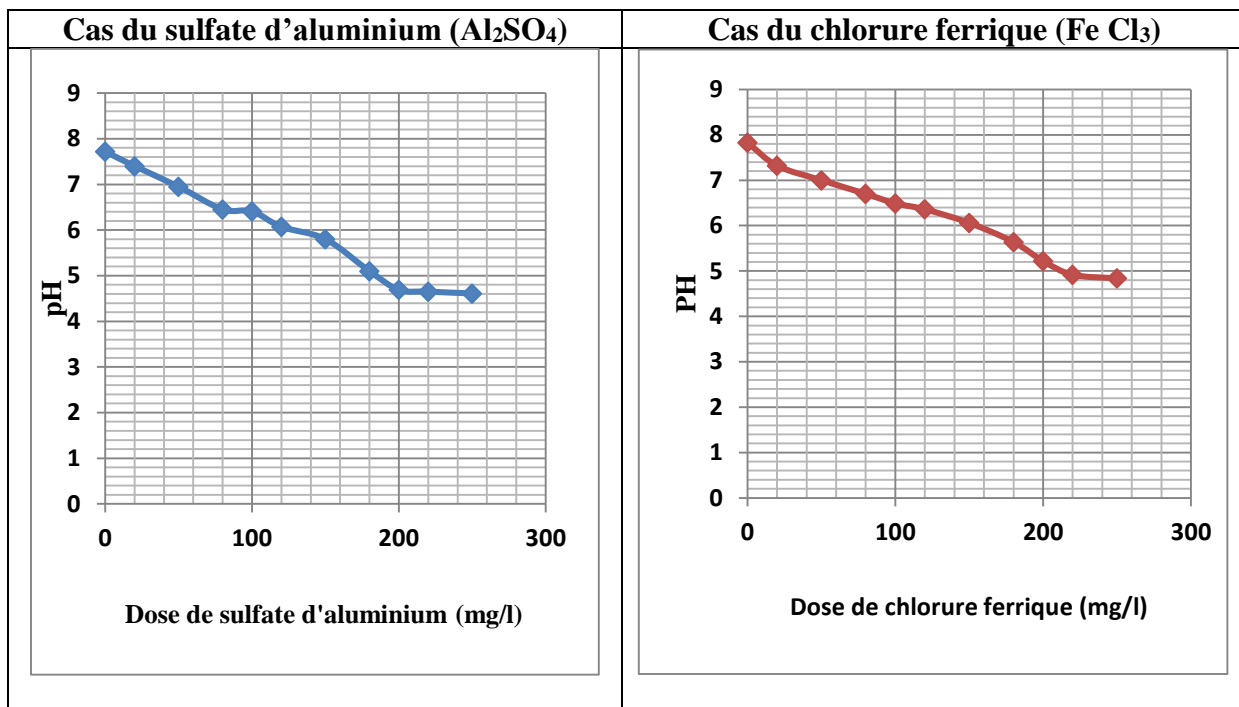
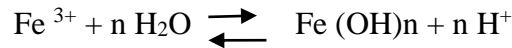


Figure II. 1 : Variation du pH en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique

Le suivi de la variation du pH durant l'ajout des volumes croissants du sulfate d'aluminium /chlorure ferrique à une série de béciers de 1 litre contenant les eaux usées à traiter est illustré sur la figure II.1. Les résultats obtenus montrent que l'addition progressive du sulfate d'aluminium aux eaux usées a provoqué une baisse du pH de 7,72 à 4,61 pour le sulfate d'aluminium, et de 7,83 à 4,84 pour le chlorure ferrique.

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

Cette baisse de pH peut être expliquée par le fait que l'ajout des sels dans l'eau entraîne une libération d'ions H^+ . Nous avons observé que le pH diminue au fur et aux mesures que la dose de coagulant augmente.



Ces valeurs sont toujours situées dans la gamme de pH optimal de coagulation obtenue pour ces deux coagulants, ne nécessitant donc aucune correction de pH de l'effluent.

II.2.2. Variation de la conductivité :

A partir des résultats présentés sur la (figure II.2), on remarque que la conductivité diminue avec l'augmentation de la concentration des deux coagulants (sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique).

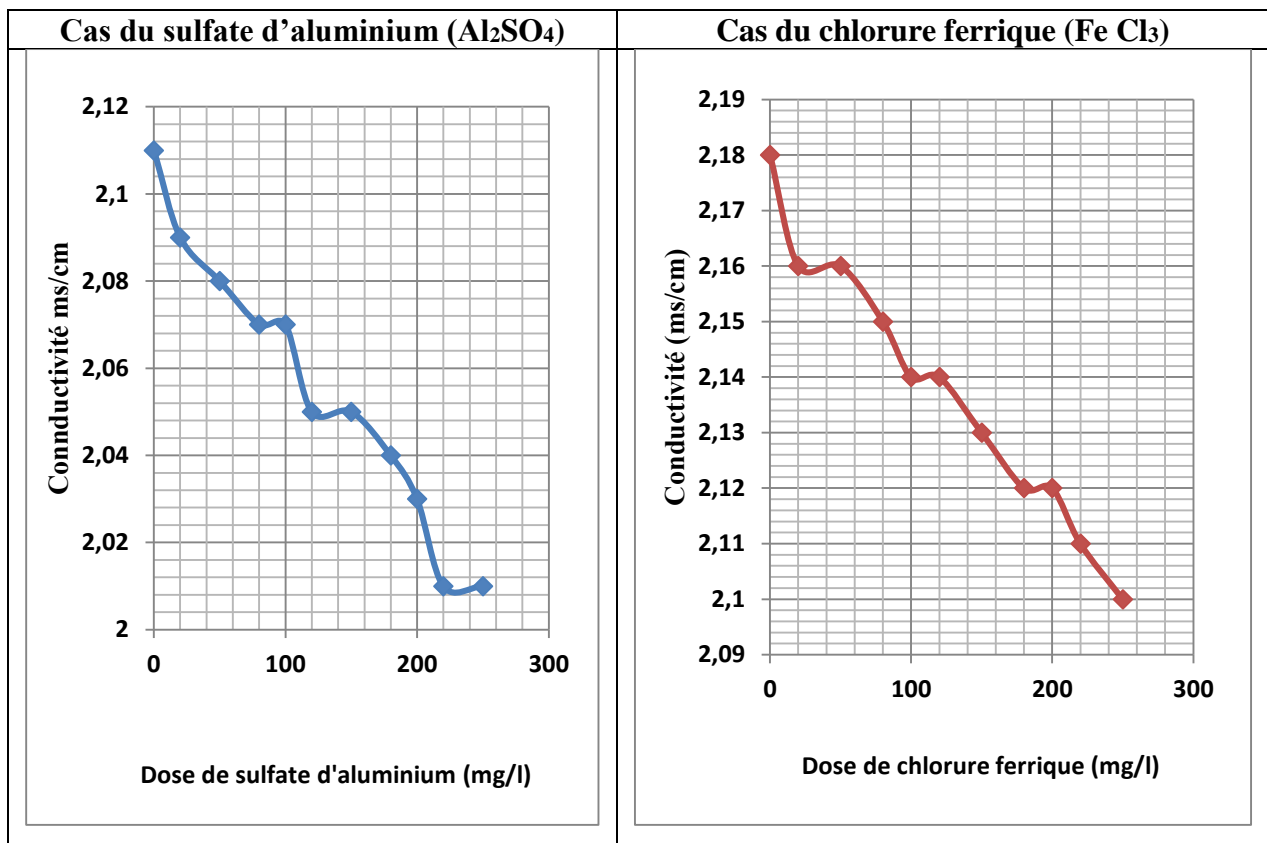


Figure II.2: Variation de la conductivité en fonction de la concentration des deux coagulants (Al_2SO_4 et $FeCl_3$)

II.3. Effet de la dose optimale du coagulant sur l'élimination du cuivre:

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

Les résultats obtenus de la coagulation du cuivre présent dans les eaux usées industrielles en variant la dose de coagulants sont présentés sur les tableaux (II.3 et II.4) et les figures (II.3 et II.4). Par l'ajout des doses croissantes de sulfate d'aluminium et du chlorure ferrique.

Tableau II.3 : Evolution du cuivre en fonction de la dose de coagulant (sulfate d'aluminium)

Dose de (Al ₂ (SO ₄) (mg/l)	0	20	50	80	100	120	150	180	200	220	250
Concentration résiduelle en cuivre (mg/l)	0,018	0,015	0,013	0,009	0,006	0,007	0,009	0,012	0,012	0,013	0,016
Rendements d'élimination du cuivre (%)	0	16,7	27,8	50	66,7	61,1	50	33,3	33,3	27,8	11,1

Tableau II.4 : Evolution du cuivre en fonction de la dose de coagulant (chlorure de ferrique)

Dose du (FeCl ₃)	0	20	50	80	100	120	150	180	200	220	250
Concentration résiduelle en cuivre (mg/l)	0,018	0,011	0,004	0,007	0,009	0,011	0,011	0,013	0,015	0,015	0,017
Rendements d'élimination du cuivre (%)	0	39	77,8	61,1	50	39	39	27,8	16,7	16,7	5,6

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

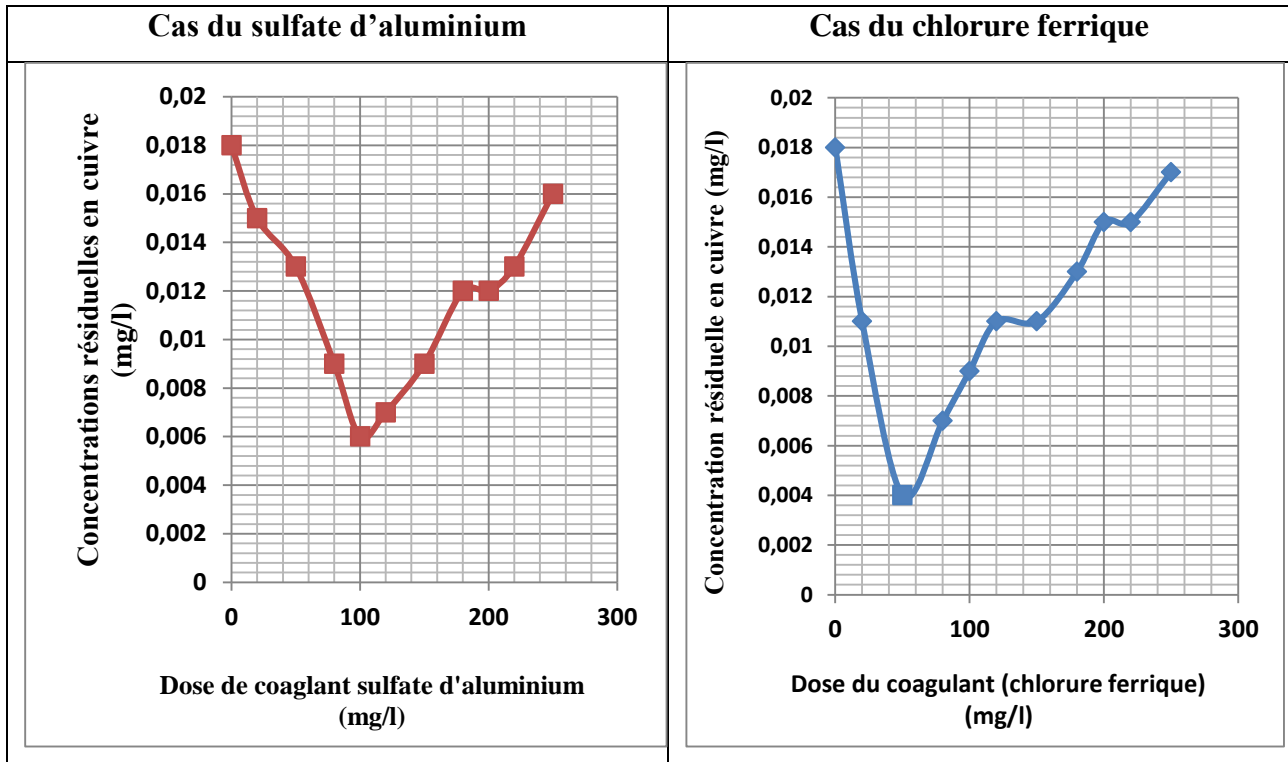


Figure II.3 : Evolution de cuivre en fonction de la dose du coagulant (sulfates d'aluminium et chlorure ferrique)

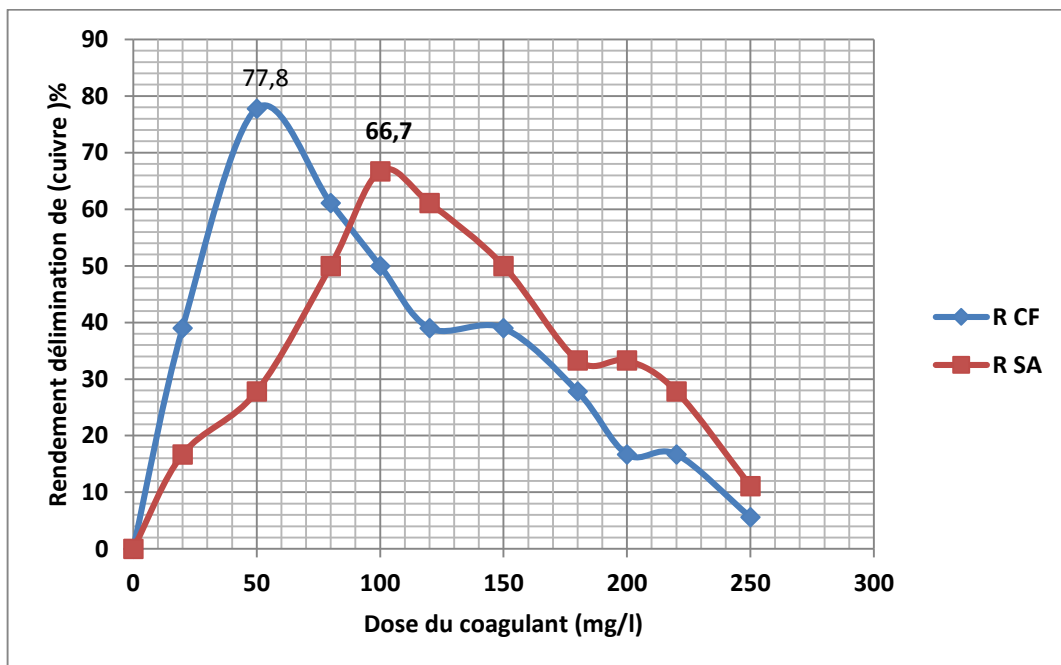


Figure II.4 : Rendements d'élimination du cuivre en fonction de la dose de coagulants (sulfates d'aluminium et chlorure ferrique)

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

Nous avons pu constater que :

- Le rendement d'élimination du cuivre est obtenu avec une dose optimale de 100mg/l. Après cette dose il se produit l'effet inverse du sulfate d'aluminium (décoagulation). A partir de ce résultat, on remarque qu'un meilleur rendement d'élimination du cuivre (66.7%) est obtenu.
- Les résultats de la coagulation du cuivre par le chlorure ferrique ont montré que la concentration optimale varie autour de 50 mg/l et l'abattement du cuivre est nettement supérieur, il est de l'ordre de 77.8%.
- On observe qu'au-delà de la concentration (50 et 100 mg/l), une diminution du rendement d'élimination du cuivre.
- Ceci est dû à la surdose en coagulant qui provoque la restabilisation des particules colloïdales ainsi la disponibilité de leurs sites diminue et empêche la formation des ponts interparticulaires (Ayeche et Balaska., 2010).

Les réactifs coagulants les plus utilisés sont les sels ferriques, les sels d'aluminium et les (Kemmer,1984). L'adjonction d'un sel de Fer ou d'Al conduit à :

- Une acidification du milieu
- Une légère augmentation de la force ionique de milieu.
- La formation des polymères métalliques (produit d'hydrolyse de Al^{3+} ou de Fe^{3+})

II.4. Effet du pH :

Au vu des résultats des paragraphes précédents, il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cuivre par coagulation en utilisant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique comme coagulant.

Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais coagulation du cuivre présent dans une eau usée industrielle en présence d'une dose de coagulant à 50 mg/l et 100 mg/l respectivement pour le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium. Sur la figure II.5, nous présentons l'évolution des rendements d'élimination du cuivre à différents pH.

Chapitre II : Elimination du cuivre par coagulation- floculation en utilisant les deux coagulants (sulfate d'aluminium et chlorure de fer)

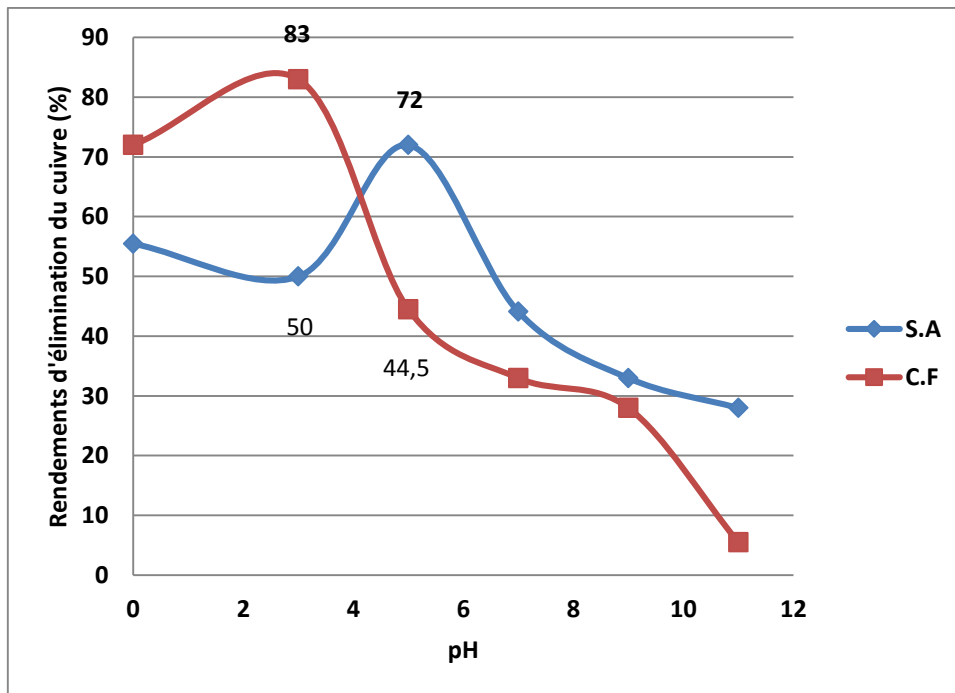


Figure II.5 : Evolution du pourcentage (%) de réduction du cuivre en fonction du pH de coagulation par le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium

Il est reconnu que le pH influence les taux d'abattement de la pollution contenue dans les eaux usées. Pour chaque eau, il existe une plage de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement. Plage qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Pour abaisser le pH, il est plus avantageux, dans certains cas, d'augmenter la quantité de coagulant. Lorsque le pH est optimal, les produits solubles d'aluminium ou de fer sont pratiquement inexistantes (Robert et al., 1996). Pour notre étude :

- Le pH optimal pour l'élimination du cuivre, se situe entre 4 et 5 respectivement pour le coagulant à base de fer et à base d'aluminium.
- Les résultats montrent que pour un pH de 5 on obtient des rendements d'élimination de 72% et 44.5% respectivement pour le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique.
- Pour un pH optimal de 4 l'abattement du cuivre est de 83% en utilisant le chlorure ferrique.
- Aux pH basiques, l'hydrolyse de l'aluminium favorise l'apparition de l'aluminate soluble. La diminution observée dans l'enlèvement du cuivre est essentiellement due à l'apparition d'aluminate soluble, donc à l'augmentation des charges négatives. De plus la concentration résiduelle de l'aluminium est élevée (Desjardin et al., 1996).

II.5. Conclusion :

L'objectif de notre travail a été d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre un procédé physico-chimique de coagulation et floculation. L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de constater que la coagulation au chlorure ferrique aboutit à d'excellents rendements d'élimination du cuivre associés à une élévation du pH des solutions et à la formation du précipité d'hydroxyde de cuivre. Les résultats de la coagulation du cuivre par le chlorure ferrique ont montré que la concentration optimale varie autour de 50 mg/l et l'abattement du cuivre est nettement supérieur, il est de l'ordre de 77.8% par rapport au sulfate d'aluminium qui est de 66.2% avec une dose optimale de 100mg/l.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, le cuivre est très largement utilisé par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Dans les différents domaines de l'industrie, l'élimination des métaux lourds est très importante comme les produits fabriqués pour la protection de l'environnement et la santé humaine et le milieu aquatique.

Plusieurs systèmes d'épuration des eaux usées ont été testés, et les plus utilisés en matières de traitement des eaux usées aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation floculation. L'objectif de notre travail a été d'étudier les possibilités d'élimination du cuivre par un procédé physico-chimique de coagulation et floculation en utilisant le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique comme coagulants.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de constater que :

- Les résultats de la coagulation du cuivre par le chlorure ferrique ont montré que la concentration optimale varie autour de 50 mg/l et l'abattement du cuivre est nettement supérieur, il est de l'ordre de 77.8% par rapport au sulfate d'aluminium qui est de 66.2% avec une dose optimale de 100mg/l.
- Le pH optimal pour l'élimination du cuivre, se situe entre 4 et 5 respectivement pour le coagulant à base de fer et à base d'aluminium.
- Les résultats montrent que pour un pH de 5 on obtient des rendements d'élimination de 72% et 44.5% respectivement pour le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique.
- Pour un pH optimal de 4 l'abattement du cuivre est de 83% en utilisant le chlorure ferrique.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de constater que la coagulation au chlorure ferrique aboutit à d'excellents rendements d'élimination du cuivre associés à une élévation du pH des solutions et à la formation du précipité d'hydroxyde de cuivre.

Les références bibliographiques

A

Amirouche. L,(2011). Thèse de Magister Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous Veffet des irradiations microondes. Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.

R. Ayeche, A. Balaska, Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, J.Soc.Alger.Chim., 2010, 20(2), 83-93

Adachi. Y et al. (1994). Dynarnic aspects of bridging floculation studied using standarized mixing. Journal of coolloid and Interface science , p346-351 .

B

C.Biney et al . FAO Archives de documents Etude Des Métaux Lourds .naevewww.fao.org/docrep/005/v3640F/v3601.htm

Benfield, judkins et Weand., (1982). Procès Chemistry for Water and Wastewater Traitement. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 510 p.

BENGUELLA B., BENAÏSSA H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. Wat. Res., 136, 2463-2474.

C

CARDOT, C ,(1999). Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Ellipses Edition Marketing S.A.

COUSIN S. (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3 ème cycle, Université Paris V, France

D

DESJARDINS, R. (1988). Le traitement des eaux. 2 éd., Montréal, École Polytechnique de Montréal, 304 p. 57

DENTEL S.K., (1991), Coagulant control in water trématent, Crit. Rev. Environ. Control., 21,1,41-135

DEGREMONT ,(2005) . Mémento technique de l'eau 10eme édition, Ed. Lavoâsiwr. Paris, Tomel, 131-145 et Tome 2.

Les références bibliographiques

DESJARDINS, C, KOÛDJONOU, B., DESJARDINS, R. (2002). Laboratory study of baiasted flocculation, Wat. Res., 36, no 3,2002,744-754.

DESJARDINS. R,(1997). Le traitement des eaux, 2è me édition, Ed. de l'école polytechnique de Montréal, 1997.

P. Diard, 1996. L'analyse de l'eau 1353 p.

R. Desjardin, K. Lengo, S. Ndioung, Vecteur Environnement,1996, 29, 37.

Di Benedetto M. (1997). Dossier SAM 1997 sur Les métaux lourds. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne p3.

D.N.H.W. (1993). Water treatment principles applications, Guidelines for Canadian drinking water quality.

E

Edeline ,(1992). L'épuration physico-chimique des eaux: théorie & technologie. 2 éd., Paris, Lavoisier, 282 p.

G

GUESBAYA N, (1998). Elimination des composés organiques par les procédés de coagulation-floculation, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, 155 p.

Cassereau G., 2001. Contamination des loutres Lutra lutra de l'ouest de la France par quelques éléments traces : Cadmium, Cuivre, Mercure, Sélénium et Zinc. Thèse de Doctorat de l'école nationale vétérinaire de Nantes, 146p.

GUESBAYA N, ACHOUR S, 2003, Effet de la combinaison floculation-adsorption sur la qualité d'eaux naturelles, Laboratoire LARHYSS, Université de Biskra

GROSCLAUDE, G. (1999) : L'eau usages et polluants. Ed INRA, Paris 1999 tome II.

Les références bibliographiques

H

Hector Kicardo Hernandez de Leon., (2006). ; « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable», Thèse de doctorat à l'institut nationale des sciences appliquées de Toulouse, Année.

N.M. Haimour et S. Emaish.,(2009), Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, Waste Management. 26 (2006) 651-660

Hébert C.D., Ehvell M.R., Travlos GJL Fitz C.J., Bâcher J.R., (1993). Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking mater and feed to ratsand mice. Fund. Appl. Toxicol 21.461..[http:7www.clu-in.org/techfocus/](http://www.clu-in.org/techfocus/) (Page consultée le 16 janvier 2004).

Hadoud,(2011). contribution à l'étude des éléments chimiques en traces dans les souterraines profonde de la wilaya de Biskra cas de Cuivre et Zinc .mémoire de magistère en hydraulique. Université Mohamed khider Biskra. Algérie.2011.

J

JULIEN, R,(1983). Étude de la coagulation-floculation-décantation d'une eau colorée fioide de faible alcalinité. Mémoire de maîtrise - Département de Génie Civil, École Polyrechnique de Montréal, P 157.

K

KEMMER,F,N. (1984). Manuel de l'eau. Ed.Technique et documentation, Lavoisier, Paris

L

LAKHDARI BOUAZZA, 2011. Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz. Mémoire de Magister. Département de chimie. Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN.

LEFEBVRE E. (1990), Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France

Les références bibliographiques

LAMER, V. K. ET T. W. HEALY. (1963). «Adsorption-flocculation Réactions of Macromolécules at. the Solide-liquide Interface». Pure and Applied Chemistry, vol. 13, p. 112-113.

J. Labanda, J. Liorens, J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with Moringa oleifera seed extract. J. Hazardous Mater. Vol 164, no 2-3, 2009, 713-719.

R. LevieL, 1989. Mémento Technique de l'eau Edition p198.

M

Miller en 1925. phytoremédiation – Technical overview report . Ground - Water

N

NANDY.T , SHASTRY.S, PATHE.P.P , KAUL S.N ,(2003). Pre-Treatment of Currency Printing Ink Wastewater through Coagulation-Flocculation Process, Water, Air, and Soil Pollution, September 2003, Volume 148, Issue 1-4,15-30.

O

OMS, (1989) organisation mondiale de la santé, -Rapport annuel sur la santé dans le monde- Genève.

Ch. Oehme, (1971). "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. (1971) 18.

P

Document PNUD, 'Programme des Nations Unies pour le Développement au-delà de la Pénurie: Pouvoir, Pauvreté et la Crise Mondiale de l'Eau', Rapport Mondial sur le Développement Humain, New York, 2006.

Les références bibliographiques

R

Robert R .(2003). 1Lavwerys -Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition Masson paris .

Ruehrwein et WARD.,(1952) . «Mechanism of Clay Aggregation by Polyelectrolytes». Soil Science, vol. 73, p. 485-492.

RICHARD C, (1996). Les eaux, les bactéries, les hommes et les animaux. Ed. Scientifiques et médicale Elsevier. Paris

J. S. Robert, J.B.D. Sheldon, Wat. Res. 1996, 30, 1169.

RAJEC P., MATEL L., RECHOVSDA J., SUCHA J., NOVAK I. (1996). Sorption of radionuclides on inorganic sorbents. J. Radioanal. Nucl. Chem, Articles , 2008, 2, 477-486.

S

SEGHAIRI, N,(1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Sciences Hydrauliques, Université de Biskra, 134

SEGHIRI R. (1996) .Elimination des substances humiques extraites de l'eau de la retenue de Hammam-Ghrouz par coagulation -floculation avec le fer ferrique et les sels d'aluminium, Thèse de Magister, université de Constantine,1996.

Sigg, Behra et Stumm, (2006). Traitement des eaux avant utilisation. Matières particulaires. Technique d'ingénieur. G 1 170.

T

Tomel, (1989) .Mémento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel , (1989).

Thebault P.,(1978) . THEBAULT P. Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface : Rôle et efficacité des coagulants, Thèse de docteur-Ingénieur, I.N.P.L, 1978

Teramoto ,(1993) .Deep océan circulation physical and Chemical aspects. Amsterdam, Elsevier, 382 p.

Les références bibliographiques

W

W. W. Eckenfelder, 1982. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles

Wang et al, (2004). Spéciation stabilité of inorganique polymère flocculant—PAC1. Colloïdes and Surfaces A: Physicochimie. Eng. Asp. 243 (1-3): 1-10.

J. Wanîe,(1995).).Métaux Lourds Délicate Eputation , Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop .87. 91.