

Traitements d'effluents issus de l'industrie de la pêche par un procédé de coagulation/floculation

Treatment of cuttlefish effluent by a coagulation-flocculation process

A. SIALA, S. BOUFI*, R.B. AMAR, A.B. SALAH

Reçu le 12 mars 2003, accepté le 19 janvier 2004**.

SUMMARY

The aim of this work was to compare the efficiency of a coagulation-flocculation process using different systems individually or in combination. The waste water used was an industrial cuttlefish effluent principally composed of colloidal particles from the cuttlefish. The initial turbidity and chemical oxygen demand were approximately 700 NTU and 22,000 mg·L⁻¹ respectively. Two parameters were used to assess the process efficiency: the residual turbidity and the chemical oxygen demand (COD) of the supernatant.

Three systems were investigated: aluminium sulphate (SA), polyelectrolytes and a ternary combination of SA-polyelectrolyte and colloidal microparticle adjuvant. Results demonstrated that at pH 6-7, SA caused some coagulation of the suspension, but the dosage required (about 1000 mg·L⁻¹) far exceeded those conventionally used in water treatment. As a consequence, an appreciable amount of SA, which was above the authorised limits, remained in the supernatant. Indeed, adsorption isotherm measurements revealed that at pH 6.5-7 the residual proportion of SA attained was about 20%. The addition of polyelectrolytes in combination with SA allowed reduction of the SA dosage to 150 mg·L⁻¹. Amongst the polymers tested, the cationic polymer was the most efficient. The ability to bring about flocculation was positively related to the molecular weight, which is in agreement with a bridging flocculation mechanism. Starch, a natural, low-cost polymer was also an efficient flocculent even though it is a non-charged polymer. The ability of starch to bring about a flocculation action was explained by its relatively low solubility, which leads to some aggregation of macromolecular chains that act as anchoring sites for the coagulated ink particles. With this system, a double treatment in the presence of 150 mg·L⁻¹ SA and 25 mg·L⁻¹ polydiallyldimethylammonium chloride (PDMAC) or starch lead to a supernatant with a turbidity and COD of 150 NTU and 5500 mg·L⁻¹ respectively.

Laboratoire Sciences des Matériaux et Environnement. Faculté des Sciences de Sfax, BP 802, 3018 Sfax, Tunisie.

* Correspondance: E-mail : Sami.Boufi@fss.rnu.tn

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2005.

The third part of our study was concerned with the effect of the addition of an insoluble microparticle adjuvant in combination with SA and polyelectrolytes. Different components were investigated, but among them only colloidal silica and MgO bring about a significant enhancement of the flocculation process. This effect was explained by a bridging mechanism in which the adjuvant microparticles act as sites that favour the anchoring of the coagulated ink particles. Using a triple treatment in the presence of $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SA, $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PDMAC and $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ MgO removed about 95% of the ink particles. The supernatant obtained was characterised by a low turbidity value (about 7 NTU) and a COD value about $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key words: *coagulant, polymeric flocculants, cuttlefish effluents, residual turbidity.*

RÉSUMÉ

La présente étude porte sur le traitement physico-chimique d'un effluent industriel chargé d'encre de seiche issu de l'industrie de conditionnement des produits de la pêche. Différentes combinaisons de coagulant-floculant ont été étudiées. Le sulfate d'aluminium (SA), divers polyélectrolytes et certains adjuvants pulvérulents ont été utilisés. L'efficacité du traitement par coagulation-floculation a été analysée en suivant l'évolution de la turbidité et de la DCO résiduelle du surnageant.

Les résultats de cette étude ont révélé qu'à pH 6-7, l'addition de SA à une concentration supérieure à $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ entraîne la coagulation des particules d'encre de seiche. L'addition d'un polyélectrolyte en association avec le SA permet de réduire la concentration requise en SA à environ $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, tout en améliorant l'efficacité du processus de coagulation-floculation. Le recours à un adjuvant pulvérulent en combinaison avec le SA et un polyélectrolyte accroît notablement les performances du traitement et permet d'obtenir un effluent ayant une turbidité résiduelle de 7 NTU.

Mots clés : *coagulant, floculant, encre de seiche, turbidité résiduelle.*

INTRODUCTION

L'industrie de congélation et de conditionnement des produits de la pêche, représentée par les seiches, les poulpes et les crevettes est très développée sur le littoral Tunisien. Selon les données statistiques, cette industrie est parmi les plus consommatrices d'eau (environ $10\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$), les effluents produits sont issus des bains de lavage successifs avant conditionnement, ils sont dotés d'une charge polluante qui dépasse $20\,000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (DCO) résultant essentiellement de la présence de matières organiques en suspension colloïdale dans l'eau. La DCO et la turbidité assez élevées de ces eaux excluent tout rejet dans la mer sans traitement préalable « ANPE (1994) ». Cependant, compte tenu de la salinité importante des effluents (de l'ordre de $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), les essais de traitement par voie biologique se sont avérés peu efficaces. La concentration élevée en sel entraîne la désintégration des cellules microbiennes par un effet de plasmolyse « WOODLARD et INVINE (1993) ». Ainsi, la recherche de moyen de traitement économiquement viable est une nécessité afin de minimiser l'action

néfaste sur le milieu marin. En effet, la DCO élevée de ces effluents peut être à l'origine d'un phénomène d'eutrophisation.

Dans ce travail, nous allons entreprendre un traitement physico-chimique par coagulation-floculation, en utilisant une eau chargée de particules colloïdales d'encre de seiche ayant une structure protéinique, l'effluent testé est issu des eaux de lavage de l'industrie de conditionnement des seiches. Différents systèmes et combinaisons de coagulants-floculants ont été étudiés dans le but de tester leur efficacité et d'établir les conditions optimales de leur utilisation. Par ailleurs, afin de réduire les quantités de coagulants inorganiques et accroître l'abattement de la charge organique, nous avons recouru à des polyélectrolytes en complément du coagulant. L'efficacité du processus de coagulation-floculation en fonction des combinaisons des différents systèmes employés a été analysée. Les conditions optimales permettant la clarification de l'effluent ont pu ainsi être établies.

Peu de travaux publiés ont concerné l'étude du processus de coagulation-floculation de particules colloïdales de nature protéinique en suspension dans l'eau « JUCKER *et al.* (1997), ROBINSON *et al.* (1994) ». Dès lors, il était nécessaire d'entreprendre une étude systématique de l'action de coagulants-floculants habituellement employés dans le domaine du traitement des eaux pour les appliquer à nos effluents issus de conditionnement de produits de la pêche. Les mécanismes proposés concernant l'action coagulante de sels d'aluminium sont de deux types « LETTERMAN *et IYER* (1985), VAN BENSCHOTEN *et EZNALD* (1990), MONTYGOMERY (1985) » : le premier est un effet de déstabilisation de la dispersion par neutralisation des charges en surface suite à l'adsorption des cations Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ ou d'autres formes cationiques du sel d'aluminium. Les effets de répulsion électrostatique s'annulent, et les particules s'agglomèrent. Par ailleurs, la valence élevée des cations Al^{3+} favorise la compression de la double couche électrique des particules colloïdales et réduit par conséquent le potentiel de répulsion entre les particules. Le second mécanisme résulte de la formation de floccs colloïdaux d'hydroxyde d'aluminium, qui s'adsorbent à la surface des particules et provoquent leur agglomération. La prépondérance de l'un ou l'autre des deux mécanismes dépend essentiellement du pH. En effet, pour des pH inférieurs à 4-5, la prédominance des espèces Al^{3+} , $Al(OH)_2^{2+}$ ou $Al_2(OH)_2^{4+}$ favorise le premier mécanisme. En revanche, dans un domaine de pH compris entre 5 et 8, le SA est principalement présent dans le milieu sous forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, espèce connue pour favoriser le second mécanisme « MONTYGOMERY (1985) »

Le recours aux polyélectrolytes pour réduire les doses de coagulants inorganiques et accroître l'efficacité du processus de floculation est de plus en plus adopté « DICKINSON *et ERIKSSON* (1991), BOHN *et KULICKE* (1997) ». Une large gamme de polyélectrolytes qui diffèrent essentiellement par leur nature (cationique ou anionique) et par leur taux d'ionisation sont commercialement disponibles. Trois mécanismes sont proposés pour expliquer leur action : neutralisation des charges, pontage interparticulaire et floculation par neutralisation de plaques « *patch flocculation* ». Toutefois, la floculation par pontage interparticulaire est le mécanisme prédominant « DICKINSON *et ERIKSSON* (1991) ». En outre, la présence de polyélectrolyte accroît la résistance à la rupture des floccs, effet qui accélère la sédimentation des particules.

L'objet de notre travail est d'entreprendre une étude concernant le traitement physico-chimique par coagulation-floculation de particules colloïdales d'encre de seiche en suspension dans l'eau, ce traitement primaire nous permettrait par la suite d'entreprendre un traitement secondaire par microfiltration membranaire avec moins de risques de colmatage des membranes. Trois systèmes ont été étudiés ; sulfate d'aluminium, combinaison sulfate d'aluminium-polyélectrolyte et combinaison sulfate d'aluminium-polyélectrolyte-adjuvant pulvérulent. L'efficacité de chacun des systèmes a été analysée en suivant l'évolution de la turbidité et de la DCO.

2 - MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Effluent

L'effluent utilisé est une eau chargée de particules colloïdales d'encre de seiche issue des eaux de lavage des seiches. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent utilisé.

Table 1 *Characteristic parameters of cuttlefish effluents used in this study.*

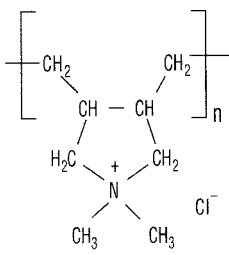
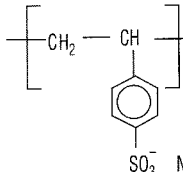
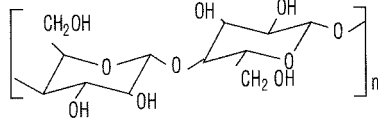
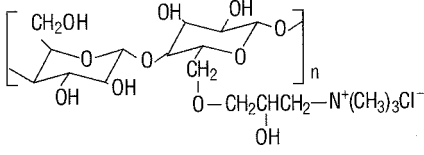
Paramètres	Valeur
Turbidité (NTU)	685 ± 20
DCO (mg/l)	22000 ± 500
Azote protéique (mg/l)	38
pH	7
Concentration massique des particules d'encre de seiche	5 % ± 0,2
Conductivité (mS/cm)	50 ± 5

2.2 Coagulant-floculant-adjuvant

Les différents produits utilisés comme coagulant, floculant et adjuvant sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 Différents coagulant, floculants et adjuvants utilisés.

Table 2 Different products used as coagulant, flocculants and adjuvant.

Produit	Fonction	Structure	Abréviation	Caractéristique
Sulfate d'aluminium	Coagulant	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	SA	
Chlorure de polydiallyldiméthylammonium	Floculant		AD ₁ AD ₂ AD ₃	Masse molaire M _n = 150 000 M _n = 300 000 M _n = 400 000
Polystyrènesulfonate de sodium	Floculant			M _n = 550 000
Amidon	Floculant		A	Degré de Cationicité
Amidon cationisé	Floculant		AC ₁ AC ₂ AC ₃	1,7 % 3,4 % 6 %
Oxyde de magnésium	Adjuvant	MgO		Granulométrie (µm) 1
Silice colloïdale	Adjuvant	SiO ₂		0,05
Bentonite	Adjuvant	Silicate d'alumine		
Alumine	Adjuvant	Al ₂ O ₃		0,5

2.3 Essais de coagulation-floculation

Les essais de coagulation-floculation ont été réalisés dans un jar-test (Stuart) muni de quatre béciers ronds d'une capacité de 500 ml. En présence de coagulant seul, le SA est ajouté sous agitation de 400 tr.min⁻¹. L'agitation est maintenue durant 15 min, puis elle est arrêtée. Après décantation durant 2 h, le surnageant est récupéré et analysé. L'ajout du SA n'entraîne qu'une faible diminution du pH du milieu qui ne dépasse pas 0,5 unité. Le choix d'une vitesse d'agitation élevée durant l'ajout des réactifs de coagulation et de floculation a été opté pour assurer une adsorption la plus homogène possible des réactifs au niveau des particules colloïdales d'encre de seiche. Le gradient de vitesse correspondant est estimé à environ 200 s⁻¹.

En présence de floculant ou/et d'adjuvant, en combinaison avec le SA, on opère comme suit ; on commence par ajouter le SA, on maintient une agitation de 400 tr.min^{-1} durant 15 mn, puis on ajoute le floculant dans les mêmes conditions que précédemment. Après arrêt de l'agitation, on laisse décanter durant 2 h puis on récupère le surnageant. En présence d'adjuvant, l'addition est opérée après ajout du floculant dans les mêmes conditions.

Le double traitement consiste à récupérer le surnageant issu du traitement précédent, auquel le même traitement effectué précédemment est repris. Les doses des divers coagulants, floculants et adjuvants sont maintenues au même niveau que le premier traitement.

2.4 Isotherme d'adsorption

Le SA est d'abord ajouté à la suspension d'encre de seiche (5 % en masse, $\text{pH} = 7$) sous agitation à 400 tr.min^{-1} . Après 15 min, on arrête l'agitation et on laisse décanter la suspension durant 2 h. Pour déterminer la quantité de SA résiduelle dans le milieu, on récupère 50 ml du surnageant qui sera soumis à une centrifugation à $2\,000 \text{ tr.min}^{-1}$ durant 5 min. Le traitement de centrifugation permet de bien clarifier le surnageant, de façon à pouvoir entreprendre un dosage chimique par volumétrie. La concentration de SA dans le milieu est déterminée par complexation avec l'EDTA et dosage en retour avec une solution de sulfate de zinc en présence de dithizone comme indicateur coloré « CHARLOT (1984) ».

2.5 Caractéristiques physico-chimiques

Différentes mesures ont été effectuées sur l'effluent afin de caractériser sa composition : La turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100 A, la demande chimique en oxygène DCO à l'aide d'un DCO-mètre HACH DR/2010, la conductivité électrique et le pH ont été mesurés respectivement à l'aide d'un conductimètre METROHM 123 et d'un pH mètre. Le dosage de l'azote protéinique est réalisé à l'aide d'un appareil Kjeldahl Gerhardt (BHERO-TEST WD20).

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les études préliminaires que nous avons menées concernant l'action du SA comme floculant ont donné des résultats satisfaisants. Toutefois les quantités employées pour observer la floculation étaient assez élevées par rapport aux dosages conventionnellement employés (de 20 à 100 mg.l^{-1} d'effluent à traiter) ; phénomène qui entraîne la persistance d'une quantité importante de SA dans le surnageant. C'est pourquoi, nous nous sommes proposés d'étudier d'abord l'adsorption du SA sur les particules colloïdales d'encre de seiche.

3.1 Isotherme d'adsorption du SA sur les particules d'encre de seiche

L'analyse de la cinétique d'adsorption du SA a révélé que celle-ci est assez rapide. Indépendamment du pH, l'adsorption atteint un plateau au bout de 10 à 15 min. L'étude des isothermes d'adsorption à 25 °C du SA sur les particules d'encre de seiche (figure 1) indique qu'à pH 7, l'affinité du SA vis-à-vis de la surface des particules est faible, une quantité résiduelle importante demeure en solution « VAN BENSCHOTEN *et al.* (1990) » après décantation des particules. L'augmentation du pH du milieu accroît la rétention du SA sur les particules. Par ailleurs, pour des pH acides voisins de 3, l'adsorption diminue notablement et ne se manifeste qu'à partir d'une teneur de l'ordre de 200 mg.l⁻¹ de SA. La prédominance de la forme ionique Al³⁺ du coagulant dans ce domaine de pH suggère l'absence d'interaction spécifique entre les particules d'encre de seiche et les cations Al³⁺.

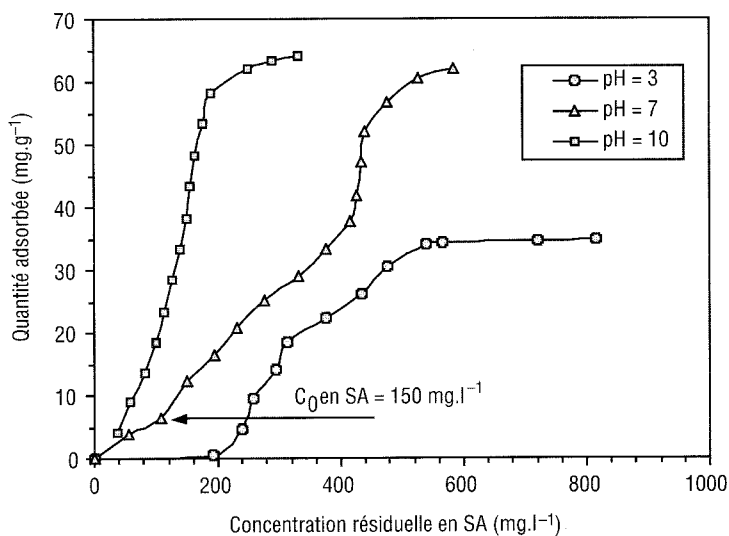


Figure 1 Isotherme d'adsorption à 25 °C du SA sur les particules d'encre de seiche à différents pH.

Adsorption isotherms at 25°C of SA on ink cuttlefish particles at different pH values.

L'effet de l'addition d'électrolyte neutre (NaCl) sur l'adsorption du SA (figure 2), à pH 7 indique que l'accroissement de la force ionique du milieu réduit d'une façon significative l'adsorption. Ce résultat est en accord avec les études concernant l'adsorption des espèces ioniques « ISRAELACHVILI » (1992). En effet, l'accroissement de la concentration en électrolyte dans le milieu crée un effet d'écran qui réduit la portée et l'intensité des interactions électrostatiques et polaires entre les espèces ioniques dans le milieu et la surface des particules.

La faible affinité du SA vis-à-vis des particules d'encre de seiche au pH natif de la suspension (proche de 7) s'explique probablement par la salinité relativement élevée du milieu qui défavorise les possibilités d'interaction du SA avec l'encre de seiche.

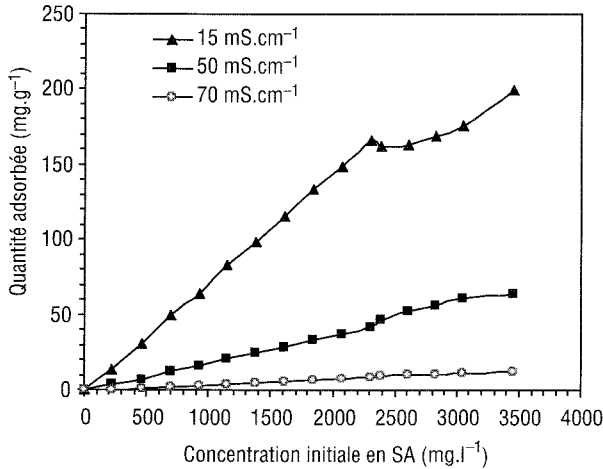


Figure 2 Évolution des isothermes d'adsorption à 25 °C du SA sur les particules d'encre de seiche à pH 7 en fonction de la conductivité du milieu.

Adsorption isotherms at 25°C of SA on ink cuttlefish particles at pH 7 as a function of medium conductivity.

3.2 Coagulation-floculation en présence de SA

Après l'étude de l'évolution de la quantité de coagulant adsorbé en fonction des paramètres opératoires, le pouvoir coagulant-floculant du SA a été analysé, en suivant l'évolution de la turbidité et de la DCO du surnageant récupéré après sédimentation des particules agglomérées. Sur la figure 3, nous avons porté à différents pH, l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la quantité initiale de SA ajoutée. Les résultats montrent qu'à pH 3 et 7, la turbidité diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en SA, la diminution est ralentie à partir de 300 mg.l⁻¹ et semble se stabiliser au-delà de 600 mg.l⁻¹ vers 300 NTU et 250 NTU pour des pH 3 et 7 respectivement. Un comportement différent est observé à des pH basiques voisins de 10, la turbidité atteint 54 NTU après addition de SA. Ce pouvoir coagulant marqué s'explique par le fait qu'à pH 10, la suspension est déstabilisée, l'addition de SA accélère alors la floculation des particules. Toutefois, les quantités importantes de soude nécessaires pour atteindre un pH 10 (environ 100 g de soude par litre) excluent de travailler à un tel pH.

Les évolutions de la turbidité résiduelle et de l'abattement de la charge organique à pH 7 en fonction de la quantité de SA ajoutée sont portées sur les figures 4 et 5 respectivement. L'addition du SA entraîne une forte diminution de la turbidité jusqu'à une teneur de l'ordre de 800 mg.l⁻¹ (figure 4), au-delà, l'évolution de la turbidité n'est pas notable malgré un accroissement important de la quantité de SA ajouté. Une évolution similaire est observée au niveau du double traitement qui consiste à répéter deux fois le processus de coagulation-floculation en ajoutant à chaque fois la même quantité de réactif. Toutefois, pour la même teneur en SA, la turbidité résiduelle est nettement plus faible quand l'ajout du SA est opéré en deux phases (double traitement). À titre d'indication, pour un dosage de 1000 mg.l⁻¹ de SA, la turbidité résiduelle au terme

du premier traitement est d'environ 200 NTU. Elle atteint 45 NTU après un double traitement par ajout de 500 mg.l⁻¹ de SA dans une première phase (premier traitement), suivie de l'addition de la même quantité au cours de la deuxième phase du traitement. L'évolution de la DCO du surnageant en fonction de la quantité de SA ajoutée suit une tendance similaire à celle de la turbidité (figure 5). L'ajout de 1000 mg.l⁻¹ de SA permet d'atteindre une DCO d'environ 9000 mg.l⁻¹ et 7200 mg.l⁻¹ au cours d'un simple traitement et d'un double traitement respectivement.

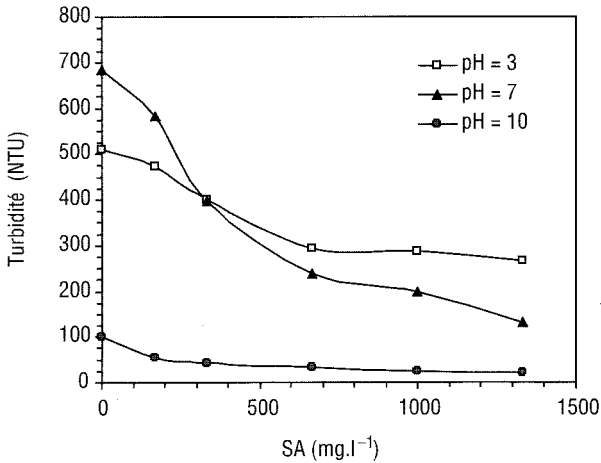


Figure 3 Évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la dose de SA ajouté à différents pH.

Evolution of the residual turbidity as a function of SA dosage at different pH values.

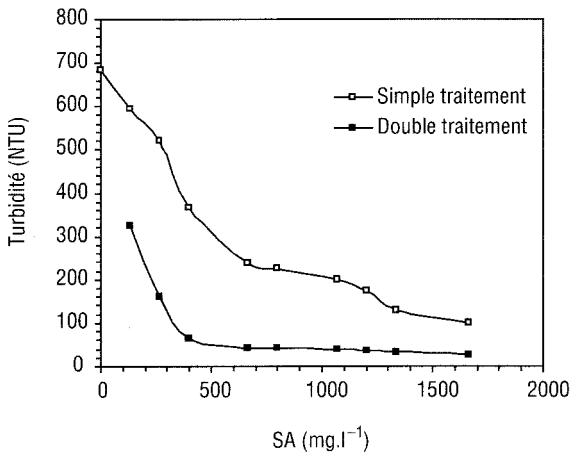


Figure 4 Évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la dose de SA ajouté pour un simple traitement et un double traitement à pH 7.

Evolution of the residual turbidity as a function of SA dosage for a simple treatment and a double treatment at pH 7.

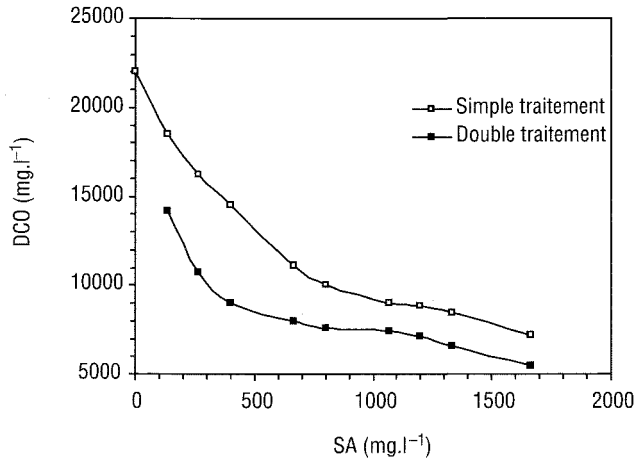


Figure 5 Évolution de la DCO en fonction de la dose de SA ajouté pour un simple traitement et un double traitement à pH 7.

Evolution of the COD as a function of SA dosage for a simple treatment and a double treatment at pH 7.

Malgré une amélioration significative de l'efficacité du processus de coagulation-floculation après un double traitement, les concentrations en SA nécessaires pour atteindre une diminution de 50 à 60 % de la charge organique, dépassent de loin les doses habituellement employées dans le domaine du traitement des eaux (comprises entre 20 et 100 mg.l⁻¹). Il est probable que la faible aptitude d'adsorption du SA sur les particules d'encre de seiche est à l'origine de ce phénomène. En effet, pour que la fraction de SA à la surface des particules atteigne un niveau suffisant pour entraîner la coagulation, il est nécessaire que la concentration de SA dans le milieu soit assez élevée.

3.3 Coagulation-floculation par une combinaison SA-polyélectrolyte

Les résultats de la première partie de notre étude indiquent que les conditions optimales pour un meilleur traitement par coagulation-floculation à l'aide du SA, consistent en un double traitement en ajoutant de 400 à 500 mg.l⁻¹ de SA à chaque phase, soit une quantité totale de coagulant de l'ordre de 800 à 1000 mg.l⁻¹. Cependant, en se référant aux isothermes d'adsorption (figures 1 et 2), une partie trop importante de SA (environ 60 %) demeure dans le surnageant, elle atteint environ 200 mg.l⁻¹ pour une dose initiale en SA de 1000 mg.l⁻¹. Ces quantités résiduelles dépassent de loin les normes en vigueur pour être rejetées directement dans la mer « ANPE (1994) », il est donc exclu de recourir au SA comme seul produit de traitement. Une des alternatives pour réduire la teneur en SA nécessaire consiste à recourir à un polyélectrolyte en combinaison avec le SA.

La quantité de SA ajoutée a été choisie de façon que sa concentration résiduelle dans le milieu reste la plus faible possible, tout en permettant la flocula-

tion ultérieure des particules après addition du polymère. Après de nombreux essais préliminaires, nous avons adopté le protocole de traitement suivant : double traitement de coagulation-floculation par addition de 150 mg.l^{-1} de SA à chaque phase de traitement. On commence d'abord par ajouter le SA, après 15 min d'agitation, le polyélectrolyte en solution est ajouté à des doses croissantes. Immédiatement après addition du polymère, une nette floculation des particules est observée suivie d'une sédimentation rapide. En l'absence de SA, le processus de floculation est inopérant même en présence d'une teneur en polyélectrolyte allant jusqu'à 200 mg.l^{-1} .

L'effet de la nature du polyélectrolyte (anionique/cationique) sur l'aptitude à floculer des particules en suspension a été d'abord étudiée. L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration du polyélectrolyte ajouté a été étudiée en présence du AD_3 et de polystyrènesulfonate, ayant des masses molaires respectives de 400 000 et 500 000. Les résultats de cette étude (figure 6) indiquent que le polyélectrolyte cationique AD_3 manifeste un pouvoir floculant nettement plus élevé que le polyélectrolyte anionique. Un résultat similaire a été observé en présence d'autres polyélectrolytes anioniques tels que le polyacrylate de sodium.

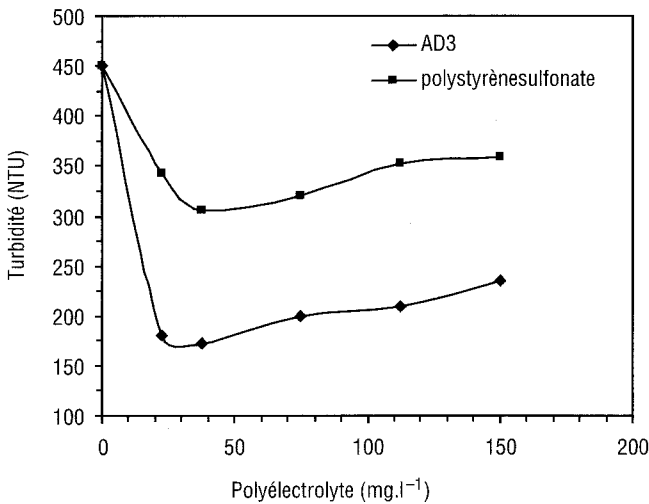


Figure 6 Évolution de la turbidité résiduelle en fonction de la concentration de AD_3 et de polystyrènesulfonate ajouté à pH 7.

Evolution of the residual turbidity as a function of the amount of added AD_3 and polystyrene-sulphonate at pH 7.

Compte tenu de l'importance de la masse molaire du polymère dans le processus de floculation, nous avons étudié l'évolution de la turbidité en fonction de la quantité de AD ajoutée pour trois masses molaires différentes. Comme l'indique la figure 7, pour les trois masses moléculaires testées, la turbidité diminue et atteint un minimum pour une concentration de 25 à 30 mg.l⁻¹ de AD. Par ailleurs, pour une concentration donnée en polyélectrolyte, la turbidité résiduelle est d'autant plus faible que la masse molaire du polymère est élevée. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux « BAUER *et al.* (1998) », il s'explique par l'accroissement des possibilités de pontage interparticulaire des chaînes macromoléculaires adsorbées à la surface des particules. La diminution du pouvoir floculant du AD au-delà d'un dosage critique se justifie par la nécessité d'un taux de couverture des chaînes adsorbées relativement faible pour rendre actif le mécanisme de pontage interparticulaire « BAUER *et al.* (1998) ». Au-delà de la teneur critique, l'augmentation du taux de couverture contribue au contraire à la stabilisation des particules à travers des effets de répulsion électrostatiques « NAPPER (1983) ». L'évolution de la diminution de la charge organique après addition du AD suit la même tendance que celle de la turbidité (figure 8).

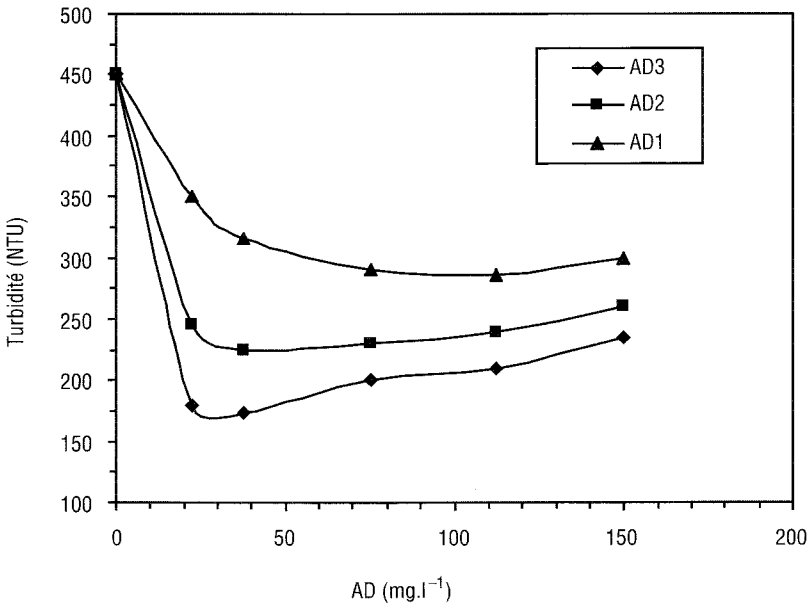


Figure 7 Effet de la masse molaire du AD sur la réduction de la turbidité de l'effluent.
Effect of AD molecular weight on the residual turbidity.

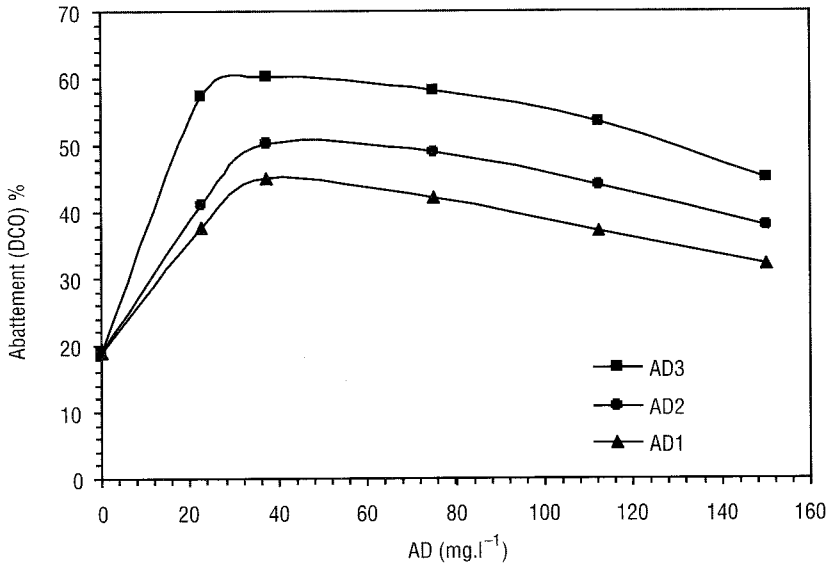


Figure 8 Évolution de la réduction de la charge organique en fonction de la dose de AD ayant différentes masses molaires.

Effect of the AD molecular weight on the reduction of COD.

L'effet du taux d'ionisation sur le pouvoir floculant du polymère a été étudié en présence d'amidon cationisé. La disponibilité de ce polymère et son coût modéré, nous ont incités à tester cette famille de produits. Sur la figure 9, l'évolution de la turbidité en fonction de la concentration d'amidon ayant différents taux de cationicité est présentée. Les résultats de cette étude ne semblent pas indiquer une corrélation nette entre le taux d'ionisation du polymère et son pouvoir floculant. Par ailleurs, malgré l'absence de groupement ionisable au niveau de la chaîne macromoléculaire de l'amidon, ce dernier manifeste une meilleure aptitude à la floculation par comparaison à son homologue cationisé. Nous avons expliqué ce résultat par le fait que l'absence de groupement ionisable sur l'amidon réduit sa solubilité dans l'eau, les chaînes macromoléculaires s'agrègent alors partiellement en formant des microflocs sur lesquels les particules d'encre de seiche peuvent s'accrocher. Un tel mécanisme a été avancé pour expliquer le processus d'action des polymères de très haute masse molaire, utilisés comme agent de floculation dans l'industrie papetière « HALVERSON (1992) ».

Tout en réduisant de façon notable la quantité de SA ajoutée, l'association d'un polyélectrolyte avec le SA a permis une amélioration significative du processus de coagulation-floculation. En effet, en répétant deux fois le traitement de coagulation-floculation (double traitement) en utilisant à chaque fois 150 mg.l⁻¹ de SA et 25 mg.l⁻¹ de AD₃, le surnageant obtenu présente une turbidité et une DCO respective de l'ordre de 170 NTU et 8 500 mg.l⁻¹. Le même traitement opéré en absence du polyélectrolyte conduit à une turbidité de 350 NTU et une DCO d'environ 14 000 mg.l⁻¹.

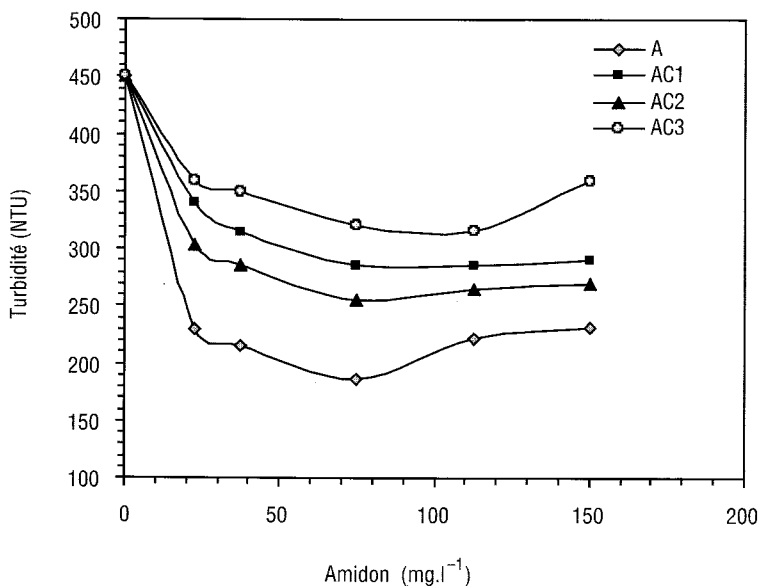


Figure 9 Évolution de la turbidité résiduelle avec la dose d'amidon ajouté ayant différents taux de cationicité.

Evolution of the residual turbidity as a function of the dosage of added cationized starch at different degrees of substitution.

3.4 Coagulation-floculation en présence d'une combinaison ternaire SA-polyélectrolyte-adjuvant

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de l'addition d'adjuvant pulvérulent de faible granulométrie et insoluble dans le milieu sur le processus de floculation. Le protocole opératoire adopté est un double traitement de floculation-coagulation : la suspension est d'abord traitée par le sulfate d'aluminium (150 mg.l^{-1}), puis l'adjuvant à l'état de poudre est directement ajouté à la suspension, le surnageant obtenu est de nouveau traité selon la même procédure. Différents produits ont été testés ; la bentonite, l'oxyde de magnésium (MgO), la silice pyrogénique et l'alumine. Parmi eux, seuls le MgO, la silice et l'alumine exercent un effet bénéfique sur le processus de floculation. Les autres produits entraînent au contraire une augmentation de la turbidité résiduelle. L'analyse des résultats expérimentaux (figure 10) indique que le MgO combiné avec le SA est le plus efficace, la silice pyrogénée manifeste une efficacité intermédiaire malgré une granulométrie beaucoup plus faible que celle du MgO. Il semble donc, qu'en dehors de la taille des particules de l'adjuvant employé, d'autres phénomènes liés à des effets d'interaction spécifique entre les particules colloïdales et l'adjuvant s'exercent aussi. Par ailleurs, on remarque qu'en l'absence de sulfate d'alumine, l'action de l'adjuvant est faible.

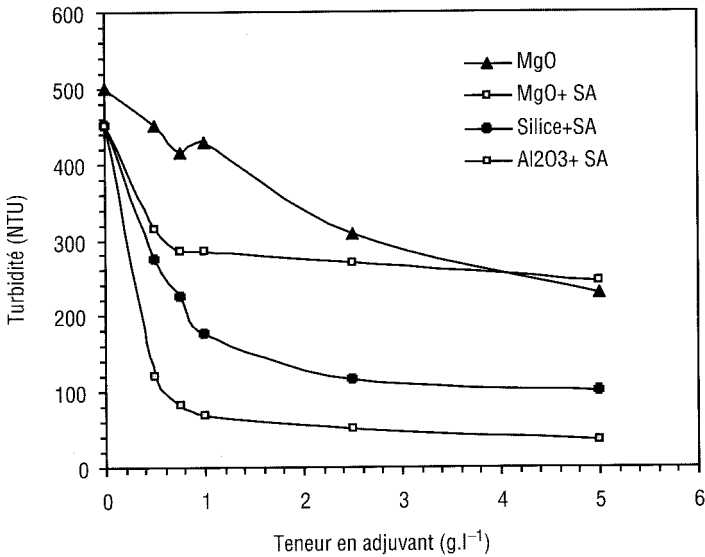


Figure 10 Effet de la quantité d'adjuvant ajouté seul ou en présence de SA sur la turbidité résiduelle après un double traitement (SA = 150 mg·L⁻¹).

Evolution of the residual turbidity as a function of the amount of added adjuvant alone or in the presence of SA after a double treatment (SA=150 mg·L⁻¹).

Compte tenu de l'action bénéfique des polyélectrolytes et des adjuvants ajoutés en complément du coagulant SA, nous avons envisagé d'entreprendre un traitement qui consiste à ajouter successivement, un polyélectrolyte et un adjuvant en supplément du SA. Le protocole opératoire adopté est le suivant : la suspension est d'abord traitée par 150 mg.l⁻¹ de SA à laquelle on ajoute le polymère en solution, puis 0,75 g.l⁻¹ de MgO. Le surnageant obtenu subit alors un second traitement par addition des trois réactifs (SA-polymère+adjuvant) à la même dose. Les résultats de cette étude (figure 11) indiquent qu'en l'absence de AD₃, une turbidité résiduelle de 85 NTU est obtenue, la diminution de la charge organique est alors d'environ 40 %, l'addition du polyélectrolyte renforce le pouvoir floculant. La turbidité atteint un minimum de 7 NTU pour une concentration de 35 mg.l⁻¹ de AD₃, la réduction de la charge organique correspondante est alors d'environ 90 %. Une tendance similaire est observée en présence d'amidon.

L'augmentation du pouvoir floculant en présence d'une combinaison SA-polymère-MgO peut être expliquée comme suit : en présence du SA le processus de coagulation des particules colloïdales d'encre de seiche est amorcé, l'addition du polymère favorise alors la floculation des particules coagulées à travers un processus de pontage interparticulaire. Toutefois ce processus est relativement long, l'ajout d'adjuvant sous forme de poudre micronique crée alors des surfaces actives, sur lesquelles les chaînes macromoléculaires qui émergent des particules sous forme de boucles, peuvent s'accrocher. Un tel mécanisme a été avancé dans le cas de la floculation de suspension fibreuse de cellulose par addition d'un polyélectrolyte cationique en présence de micro-

particules de silice « HALVERSON (1992) ». La densité relativement élevée de l'adjuvant favorise alors la décantation rapide et efficace des particules d'encre de seiche coagulées. La figure 12 illustre d'une façon schématique le processus mis en jeu.

Les diminutions importantes de la turbidité résiduelle et de la charge organique après traitement par une combinaison triple de SA-AD₃-MgO, nous permettent d'entreprendre un traitement complémentaire du surnageant obtenu par un procédé membranaire avec des risques moindres de colmatage. Les eaux ainsi traitées peuvent être en partie réutilisées dans le circuit de lavage des seiches. Ce travail est en cours d'étude dans notre laboratoire.

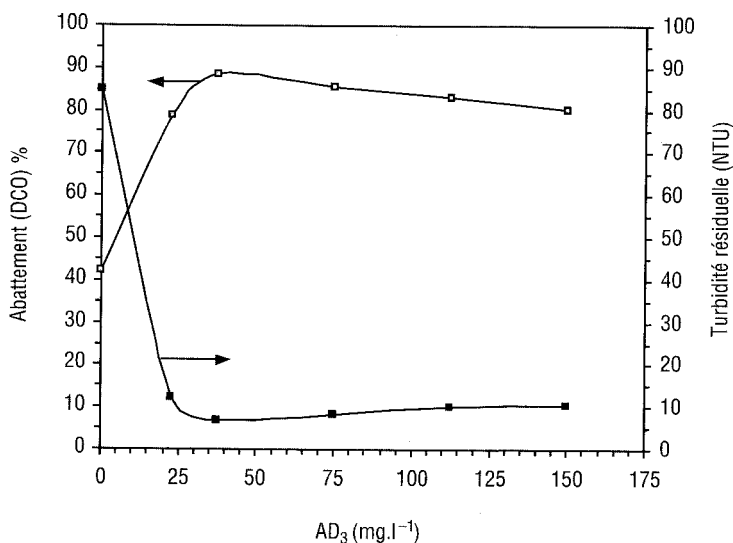


Figure 11 Efficacité du processus de coagulation-flocculation en fonction du dosage du AD₃ pour un double traitement par le système SA (150 mg·L⁻¹)/Polymère/MgO (0,75 g·L⁻¹).

Efficiency of the coagulation-flocculation process as a function of the amount of AD₃ added for a double treatment with SA (150 mg·L⁻¹)/polymer/MgO (0.75 g·L⁻¹).

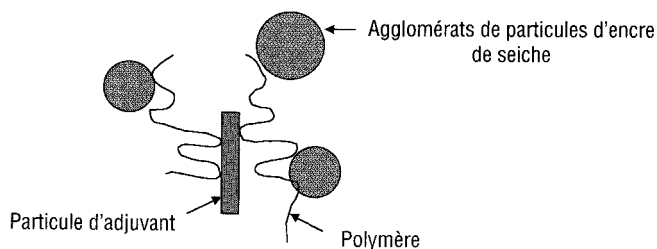


Figure 12 Illustration schématique du mécanisme de flocculation en présence de polyélectrolyte et d'adjuvant pulvérulent.

Schematic illustration of the flocculation mechanism in presence of powdery adjuvant and polyelectrolytes.

CONCLUSION

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'entreprendre un traitement physico-chimique d'un effluent industriel, chargé d'encre de seiche, issu de l'industrie de conditionnement des produits de la pêche.

Dans la première partie de notre étude, nous avons établi les isothermes d'adsorption du SA sur les particules d'encre de seiche. Les résultats de cette étude ont révélé que le SA manifeste une faible affinité vis-à-vis des particules d'encre de seiche, probablement liée à la salinité relativement élevée du milieu qui réduit ses possibilités d'interaction avec l'encre de seiche. Dans la suite, nous avons analysé l'efficacité du SA seul ou en présence de polyélectrolyte ou/et d'adjuvant sur le processus de floculation-coagulation.

Ajouté seul, le SA entraîne la coagulation-floculation des particules en suspension. Cependant, les teneurs nécessaires pour observer une diminution significative de la turbidité et de la charge organique sont de l'ordre de 1000 mg.l^{-1} . Ces quantités relativement importantes ont été expliquées par la faible aptitude du SA à s'adsorber sur l'encre des seiches. Le recours à un polyélectrolyte en association avec le SA a permis de réduire notablement la concentration en SA, tout en améliorant d'une façon nette l'efficacité du processus de coagulation-floculation. Parmi les différents polymères testés, le AD de haute masse molaire et l'amidon se sont révélés les plus efficaces.

Dans la troisième partie, nous avons étudié l'effet de l'addition d'adjuvant pulvérulent insoluble dans le milieu sur la coagulation-floculation. Les résultats ont indiqué que l'addition de ces produits en association avec le SA favorise la floculation des particules. Par ailleurs, parmi les différents produits étudiés, le MgO s'est avéré le plus efficace. La combinaison du SA, du AD et du MgO a permis d'obtenir un surnageant ayant la plus faible turbidité. Un traitement de coagulation-floculation répété deux fois, par addition à chaque phase de 150 mg.l^{-1} , 25 mg.l^{-1} et 0.75 mg.l^{-1} de SA, AD₃ et de MgO respectivement a permis d'obtenir un filtrat ayant une turbidité de 7 NTU avec une DCO de 2200 mg.l^{-1} , soit un abattement de la charge organique d'environ 90 %. Ce résultat très satisfaisant nous permet de pousser la purification des eaux obtenues à travers un traitement complémentaire par microfiltration membranaire, afin d'obtenir une eau qui pourrait être partiellement réutilisée pour le lavage des produits de la pêche. L'élimination quasi-totale des particules d'encre de seiche après le traitement de coagulation-floculation permet de réduire les risques de colmatage des membranes, très néfaste au fonctionnement des unités de filtration. Cette étude est en cours dans notre laboratoire.

GLOSSAIRE

SA : Sulfate d'alumine.

DCO : Demande chimique en oxygène.

AD₁ : Chlorure de polydiallyldiméthylammonium de masse molaire 150 000.

AD₂ : Chlorure de polydiallyldiméthylammonium de masse molaire 150 000.

AD₃ : Chlorure de polydiallyldiméthylammonium de masse molaire 150 000.

MgO : Oxyde de magnésium.

A : Amidon.

AC₁ : Amidon cationisé contenant une fraction molaire de 1,7 % en groupement cationique.

AC₂ : Amidon cationisé contenant une fraction molaire de 13,4 % en groupement cationique.

AC₃ : Amidon cationisé contenant une fraction molaire de 6 % en groupement cationique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANPE (Agence Nationale de Protection de l'Environnement) 1994, Extrait des Principaux Textes Réglementant l'environnement en Tunisie, 62-66 .
- BAUER D., KILLMANN E., JAEGER W., 1998. Adsorption of poly(diallyl-dimethyl-ammoniumchloride) (AD) and of copolymers of AD with N-methyl-vinyl-acetamide (NMVA) on colloidal silica, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 109, 161-169.
- BOHN N., KULICKE W.M., 1997. Optimization of the use of polyelectrolytes for dewatering industrial sludges of various origins, *Colloid Polym. Sci.* 275, 73-81.
- CHARLOT G., 1984. Chimie Analytique Quantitative, Tome 2, Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments, Masson [Ed] pp. 375-377.
- DICKINSON E., ERIKSSON L., 1991. Particle flocculation by adsorbing polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 34, 1-29.
- HALVERSON F., 1992. Retention aids, drainage aids and flocculants, Chapter 8, "Chemical processing aids in Papermaking": A practical guide, Hipolit K., Editor, TAPPI PRESS [Ed] pp. 352-365.
- ISRAELACHVILI J., 1992. Electrostatic forces between surfaces in liquids. In "Intermolecular and Surface Forces", Second edition, ACADEMIC PRESS [Ed], pp. 213-249.
- JUCKER B.A., ZEHNDER A.J.B., HARMS H., 1997. Quantification of polymer interactions in bacterial adhesion, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 335-441.
- LETTERMAN R., IYER D.R., 1985. Modeling the effects of hydrolysed Al and solution chemistry on flocculation kinetic, *Env. Sci. Techn.* 19, 673-681.
- MONTYGOMERY J., 1985. Precipitation, coagulation and flocculation in waste water treatment principle and design, Wiley, New York [Ed].
- NAPPER D.H., 1983. Polymeric stabilization of colloidal dispersion, Academic press, London [Ed].
- ROBINSON P.M., MARTIN G.F., CUMMING R.H., 1994. The importance of the mode of addition of the polymer in the flocculation of *Escherichia coli* with cationic polyelectrolyte, *Bioseparation*, 36, 313-320.
- VAN BENSCHOTEN J.E., EZWALD J.K., 1990. Chemical aspects of coagulation using aluminium salts II. Coagulation of fluvic acid using alum and polyaluminium chloride. *Water Res.*, 24, 1527-1535.
- WOODLARD C.R., INVINE R.L., 1993. Biological treatment of hypersaline wastewater by a biofilm of halophilic bacteria, *Water Environ. Res.*, 66, 230-235.