



**HAL**  
open science

# Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium : relations entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floccs

Bruno S. Lartiges

► **To cite this version:**

Bruno S. Lartiges. Déstabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel d'aluminium : relations entre les phénomènes de surface, la structure et la granulométrie des floccs. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL100N . tel-01751320

**HAL Id: tel-01751320**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751320>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

94 INPL 100N

**Institut National Polytechnique de Lorraine**

Ecole Nationale Supérieure de  
Géologie Appliquée et de  
Prospection Minière

Laboratoire "Environnement et  
Minéralurgie"  
URA 235 CNRS

**Thèse**

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

**Docteur de l' I.N.P.L.**

**Géosciences - Matières Premières**

par

**Bruno S. LARTIGES**

Ingénieur ENSG

**Déstabilisation d'une Suspension de Silice  
Colloïdale par un Sel d'Aluminium**

**Relations entre les Phénomènes de Surface,  
la Structure et la Granulométrie des Floccs.**

Soutenue publiquement le 29 septembre 1994 devant la commission d'examen

J.M. CASES

Président

W. STONE

Rapporteurs

D. TCHOUBAR

RO

Examineurs



D 136 007777 4

H. SUTY



1360077774

94 INPL 100N

**Institut National Polytechnique de Lorraine**

Ecole Nationale Supérieure de  
Géologie Appliquée et de  
Prospection Minière

Laboratoire "Environnement et  
Minéralurgie"  
URA 235 CNRS

Thèse

[M] 1994 LARTIGES, B.S.  
présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

**Docteur de l' I.N.P.L.**

**Géosciences - Matières Premières**

par

**Bruno S. LARTIGES**

Ingénieur ENSG

**Déstabilisation d'une Suspension de Silice  
Colloïdale par un Sel d'Aluminium**

**Relations entre les Phénomènes de Surface,  
la Structure et la Granulométrie des Floccs.**

Soutenue publiquement le 29 septembre 1994 devant la commission d'examen

J.M. CASES

Président

W. STONE  
D. TCHOUBAR

Rapporteurs

J.Y. BOTTERO  
P. TEKELY  
B. HUMBERT  
H. SUTY

Examineurs

# TABLE DES MATIERES

<b>Chapitre I: INTRODUCTION</b> .....	1
<b>Chapitre II: MATERIAUX ET METHODES</b> .....	3
1- Définition du système.....	3
1-1 Particules colloïdales.....	3
1-2 Flocculant.....	5
1-3 Réacteur de mélange.....	8
2- Etude des suspensions flocculées.....	9
2-1 Description d'un essai.....	9
2-2 Méthodes de caractérisation des floccs.....	12
2-2-1 Granulométrie des floccs.....	12
2-2-2 Diffusion du rayonnement (X, lumière).....	13
2-2-3 Résonance Magnétique Nucléaire.....	16
<b>Chapitre III: RELATION PARTICULE DE SILICE / FLOCCULANT</b> .....	18
1 Définitions des différents modes de déstabilisation.....	18
1-1 Coagulation et flocculation.....	18
1-2 Agrégation en présence d'un sel métallique hydrolysable.....	23
2 Nature de la liaison polycation Al - Silice.....	30
2-1 RMN des sédiments lyophilisés.....	30
2-1-1 RMN MAS de $^{27}\text{Al}$ .....	30
2-1-2 RMN en polarisation croisée de $^{29}\text{Si}$ .....	33
2-2 Influence des paramètres de la flocculation sur la réaction Al-Si.....	35
2-2-1 pH de la suspension.....	35
2-2-2 Concentration en flocculant.....	37
2-2-3 Chimie du flocculant.....	39
2-2-4 Agitation de la suspension.....	41
2-2-5 Conclusion.....	43
3 Discussion.....	43
3-1 Résultats de la littérature sur la réactivité aluminium-silice.....	43
3-1-1 Nature du site aluminosilicate.....	43
3-1-2 Mécanisme de formation du site silicoaluminat.....	45
3-1-3 Composition de la phase aluminosilicatée en fonction des conditions de synthèse.....	47
3-2 Interprétation des résultats de RMN.....	48
3-2-1 Elaboration d'un modèle de déstabilisation.....	48
3-2-2 Influence des paramètres de la flocculation sur la partition de l'aluminium au sein de l'agrégat.....	49
3-3 Conclusion.....	51
<b>Chapitre IV: STRUCTURE DES AGREGATS FORMES</b> .....	53
1 Introduction.....	53
1-1 Hétérogénéité de la structure des agrégats.....	53
1-2 Notion de structure fractale autosimilaire.....	55
2 Résultats.....	57
2-1 Caractérisation de la structure des agrégats par diffusion du rayonnement (X, lumière).....	57
2-2 Influence des paramètres de la flocculation sur la structure du flocc.....	59

2-2-1	Concentration en flocculant.....	59
2-2-2	pH de la suspension.....	60
2-2-3	Vitesse d'agitation de la suspension.....	61
2-2-3-1	Agitation initiale.....	61
2-2-3-2	Réagitation de la suspension flocculée.....	63
3	Discussion.....	64
3-1	Signification des valeurs de dimension fractale obtenues.....	64
3-1-1	Données de la littérature.....	64
3-1-2	Rôles respectifs de la silice et du flocculant dans la détermination de la structure.....	67
3-2	Influence des conditions de flocculation sur la structuration du floc.....	72
4	Conclusion.....	72
<b>Chapitre V: GRANULOMETRIE DES FLOCS FORMES.....</b>		<b>74</b>
1	Introduction.....	74
2	Phase de croissance des floccs.....	74
2-1	Définition des paramètres de caractérisation la phase de croissance.....	74
2-2	Influence des paramètres de la flocculation sur la croissance des floccs.....	77
2-2-1	Concentration en flocculant.....	77
2-2-2	pH initial de la suspension.....	82
2-2-3	Vitesse de mélange.....	85
2-2-4	Nature du flocculant.....	91
2-3	Détermination de la structure du floc par granulométrie.....	93
2-4	Résumé des résultats d'agrégation.....	94
3	Phase de rupture du floc.....	95
3-1	Mise en évidence d'une relation entre vitesse d'agrégation et vitesse de désagrégation ( $[Al] \leq C^*$ ).....	95
3-2	Caractérisation de la rupture des agrégats pour $[Al] \geq C^*$ .....	97
3-3	Influence de la concentration en flocculant et du pH sur la dégradation des floccs.....	100
3-4	Influence de la vitesse d'agitation initiale sur la dégradation des floccs.....	103
3-5	Résumé des résultats de désagrégation.....	105
4	Discussion.....	106
4-1	Forme des courbes granulométriques.....	106
4-2	Signification de la séparation en populations.....	113
4-3	Lois d'évolution de la granulométrie.....	118
4-3-1	"Croissance" des floccs.....	118
4-3-2	"Rupture" des floccs.....	119
4-4	Conclusion.....	121
<b>Chapitre VI: CONCLUSION.....</b>		<b>122</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>		<b>123</b>

# REMERCIEMENTS

Ce mémoire de thèse est dédié à l'ensemble de ma famille et aux différentes personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler ces cinq dernières années.

Je souhaite tout d'abord remercier Jean Cases, Directeur du L.E.M. et président du jury de cette thèse, tant pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ce travail au sein de son laboratoire, que pour son enseignement en 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> année de L'E.N.S.G. qui est à l'origine de mon intérêt pour la chimie des colloïdes et des interfaces; qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon admiration.

Jean Yves Bottero, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a initié aux problèmes du traitement de l'eau; tout au long de cette étude, j'ai pu bénéficier de son intuition souvent remarquable et de son expérience toujours enrichissante; je le remercie pour l'attention qu'il a portée à ce travail et pour tout ce que j'ai appris à son contact.

Il m'est également agréable de remercier Denise Tchoubar, Directeur de Recherche au C.N.R.S.(C.R.M.D. Orléans); sa collaboration précieuse au cours des expériences de DPAX effectuées au L.U.R.E., son enthousiasme pour le sujet et les nombreuses discussions que nous avons eues, en ont fait une candidate toute désignée pour le rôle "ingrat" de rapporteur.

William Stone, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, a bien voulu honorer de sa présence ce jury de thèse. Il a manifesté un réel intérêt pour ce travail et je le remercie respectueusement pour son examen attentif du mémoire.

Piotr Tekely, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a accueilli avec bienveillance dans le laboratoire du Professeur Canet (que je remercie à cette occasion); sa grande compétence et son aide inestimable tant du point de vue théorique que pratique, m'ont permis de mener à bien les études de Résonance Magnétique Nucléaire; je le remercie d'avoir bien voulu juger ce travail.

Bernard Humbert, Maître de conférences à l'Université de Nancy I, a bien voulu accepter de participer à ce jury de thèse; je le remercie pour les discussions fructueuses que nous avons eues, ainsi que pour l'intérêt critique qu'il a porté à cette étude.

C'est par l'intermédiaire de Hervé Suty, Ingénieur au Centre d'Applications de Levallois-Perret, que cette collaboration entre le L.E.M. et la société Elf-Atochem s'est déroulée de façon amicale et enrichissante; je lui suis reconnaissant de l'intérêt constant qu'il a manifesté

pour ce travail et surtout de la confiance qu'il m'a témoigné au cours de la rédaction de ce manuscrit. Je remercie également la société Elf-Atochem pour avoir financé l'ensemble de cette étude.

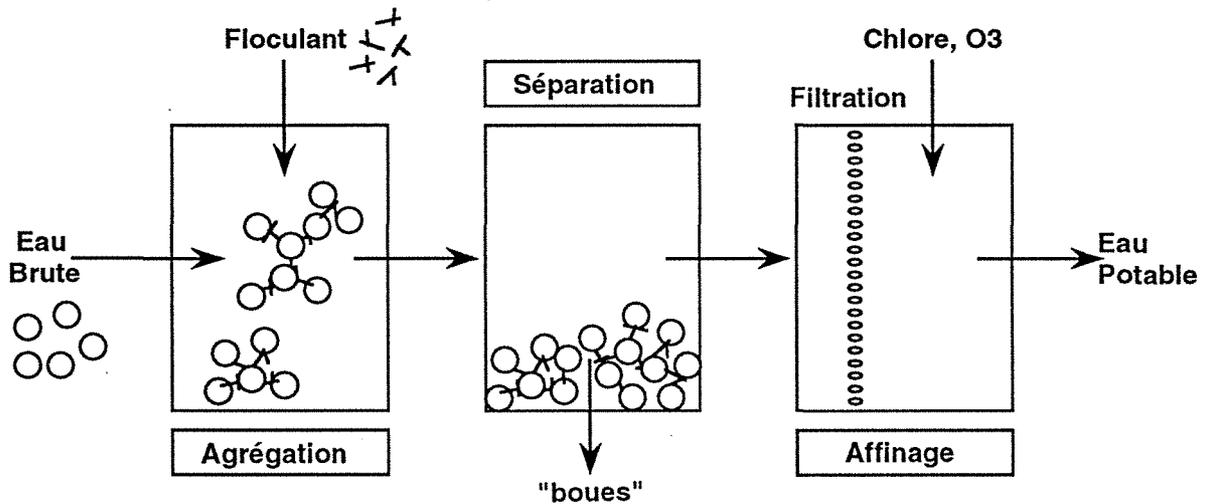
Un grand merci à tous ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre, symbolique ou significative, aux résultats expérimentaux de cette thèse: Emmanuel Sauzéat et Stéphane Curtil, Stéphanie Martin, Lionel Blanc, Laurence Lemelle, Laurence Denaix, Claudine Williams et Françoise Villain au L.U.R.E., and last but not least Luc Derrendering qui fut mon complice au L.E.M. durant toute une année.

Merci également à ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de ce manuscrit: en premier lieu, Laurent Michot qui m'a si souvent "repêché" quand je m'enlisais dans mes longues phrases sans fin, Easter pour la mise en page, Michèle François pour une partie des figures, Sylvain qui a minutieusement relu l'ensemble du manuscrit, et finalement Gilbert Chrétien qui a effectué le tirage de cette thèse. Je souhaite de plus remercier Colette Matz et Patricia Leconte, Bibliothécaires à l'E.N.S.G., qui m'ont procuré la plupart des articles cités dans cette thèse; Steve Dentel et Luc Derrendering m'ont également fait parvenir des Etats-Unis quelques articles qu'il était difficile de trouver en France.

Je tiens à remercier très sincèrement mes collègues et amis du L.E.M. qui m'ont toujours témoigné bienveillance et attention, Michèle François que j'embrasse également affectueusement, Laurent Michot auquel j'associe Lucy, Niasha, Tendai, ainsi que Vanessa et Thomas pour la tendresse et la générosité dont ils ont toujours fait preuve à mon égard, Thierry et Virginia Delineau pour leur amitié sincère, Khalid Khatib (El Magnifico) qui fut mon compagnon d'infortune ces derniers mois, la toujours guillerette et pétulante Edith Bouquet, Philippe de Donato et câlin, Jacques Yvon dont la disponibilité n'a d'égal que sa gentillesse (Breton, il ne remue pas son café, il rame; et vu le nombre de tasses qu'il boit quotidiennement, il y a longtemps qu'il a traversé toutes les mers du globe), Jean François Delon qui a fait mes nœuds de cravate chaque fois qu'il était nécessaire, Gilles Gérard, Fabien Thomas (yo !), Frédéric Villieras et Armand Masion pour les innombrables services qu'ils m'ont rendus, Mukendi Kongolo, Philippe Marion, José Ragot qui a toujours été de bon conseil, Frédérique Bardot, Kondo Adjalah ainsi que Denis et Hanta Philippe qui m'ont soutenu chaleureusement, Jean Eric Poirier, Jerzy et Ella Mielczarski, Odile Barrès, Eric Bernady, sans oublier Katryn Jucker, Hélène Demougeot, Hong Min Jin, Francine et Benoît Didier, Hélène Marchand, Lise Châtelet, Stéphanie Lhuillier, Sylvain Paquin, Emmanuelle Montarges, Jérôme Rose, Elisabeth Molis, Florence Zartarian, Abdessamad Kobi, Corine Lovérini, Stéphane Ploix, Bruno Simonigh, Colette Métin et la très regrettée Régisse Bottero.

# INTRODUCTION

Le procédé de potabilisation d'une eau de surface comprend trois étapes principales (figure I-1): dans un premier temps, une quantité suffisante d'un sel métallique hydrolysable est ajoutée à l'eau brute pour regrouper les matières organiques ou minérales en suspension sous la forme d'agrégats. L'eau et les agrégats sont ensuite séparés, le plus souvent par simple décantation, et un traitement d'affinage - filtration sur sable et/ou sur charbon actif, désinfection par addition de dioxyde de chlore, d'ozone, etc - permet finalement de purifier plus complètement l'eau avant de la distribuer dans le réseau.



**Figure I-1:** Schéma de principe du procédé de potabilisation d'une eau de surface.

Toutefois, une usine de production d'eau potable ne produit pas que de l'eau: comme le montre la figure I-1, l'épuration de l'eau brute s'accompagne de la formation d'une certaine quantité de déchets que l'on appelle "boues de traitement d'eau potable". Le volume de ces boues atteint en moyenne 10% du volume d'eau traitée; leur forme liquide (teneur en matières sèches généralement inférieure à 2%) et leur nature essentiellement inorganique permettaient jusque récemment leur rejet direct dans les eaux de surface. Cependant, la nouvelle législation européenne mise en place pour la protection de l'environnement considère dorénavant de tels rejets comme une pollution du milieu naturel; il est donc maintenant nécessaire de traiter ces boues, et en premier lieu de comprendre comment limiter leur volume.

Comme cette boue est le résultat de la décantation d'agrégats, ses différentes propriétés (volume, teneur en eau, comportement rhéologique) dépendent logiquement des caractéristiques des floccs (taille, structure...) qui la constituent. Epaissir efficacement la boue suppose par conséquent une connaissance des floccs et du processus d'agrégation qui fait actuellement défaut.

Les objectifs de cette thèse sont donc de préciser l'organisation de la structure et le mécanisme de formation des agrégats dans le cas d'un système modèle - suspension de silice colloïdale flocculée par un sel d'aluminium hydrolysé - et d'étudier l'influence de paramètres tels que conditions de mélange, pH, et concentration en flocculant sur le processus d'agrégation. Pour cela, différentes techniques - RMN de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ , diffusion des rayons X aux petits angles et diffusion de la lumière, diffraction de Fraunhofer - ont été employées pour caractériser la nature de la relation flocculant/particule de silice, la structure des agrégats et la stabilité dimensionnelle des floccs obtenus.

## CHAPITRE II

### MATERIAUX ET METHODES

#### II-1 DEFINITION DU SYSTEME

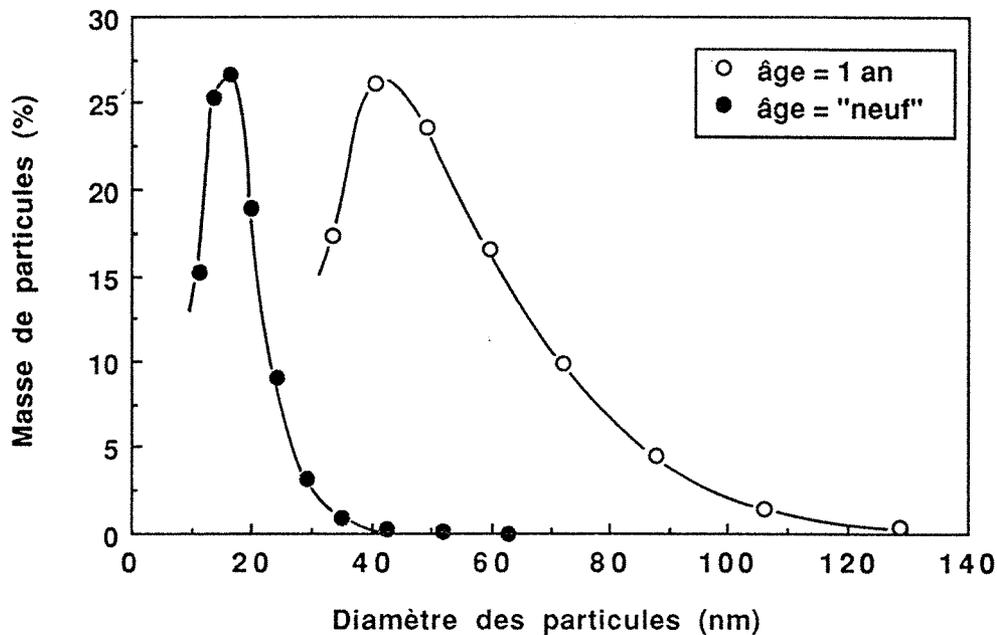
L'analyse de la composition d'une eau naturelle révèle l'existence d'une quantité innombrable de matières en suspension ou en solution d'origines diverses: particules minérales (argiles, quartz...), déchets de végétation, organismes vivants (bactéries, algues...), sels (carbonates, nitrates, chlorures...), gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ...), matières organiques (acides humiques, fulviques, pesticides...), peuvent en effet être distingués à des teneurs plus ou moins importantes selon l'époque de l'année ou le moment de la journée (Mallevalle et Chambolle 1990). Pour s'affranchir de la complexité d'un tel système et obtenir des résultats expérimentaux reproductibles, il est nécessaire de travailler avec une eau brute reconstituée. Celle-ci offre l'avantage de connaître les concentrations exactes de colloïdes et ions en présence, et permet de maintenir une qualité d'eau constante au cours des essais.

##### II-1-1 PARTICULES COLLOÏDALES

Un sol de silice, le Ludox HS, est utilisé dans cette étude pour modéliser les particules en suspension contenues dans une eau de surface. D'après les spécifications indiquées par le fabricant (du Pont de Nemours & Co.), le Ludox HS se présente sous la forme d'une dispersion aqueuse de sphères isolées de dimension relativement uniforme, non creuses, et de diamètre approximativement égal à 14 nm.

Les mesures de surface spécifique, les clichés de microscopie électronique à transmission (Ramsay et Booth 1983), ou les expériences de diffusion X aux petits angles (Axelos, Tchoubar et Bottero 1989) permettent de vérifier la forme et la valeur du diamètre moyen de ces particules. On a cependant observé une forte augmentation de leur taille au cours du vieillissement des dispersions de Ludox HS; les mesures de granulométrie obtenues par diffusion de la lumière sur des suspensions de silice préparées à partir de Ludox HS récent et âgé d'au moins un

an, montrent en effet que la taille moyenne des particules du produit vieilli est supérieure à 40 nm (figure II-1). Pour éviter toute incidence de ce début d'agrégation sur la caractérisation des silices floculées, et en particulier sur la détermination de leur structure, la solution mère de Ludox HS a été renouvelée chaque année.



**Figure II-1:** Comparaison des distributions granulométriques du Ludox neuf et du Ludox âgé d'au moins une année (angle de mesure = 90°).

La dissociation amphotérique des groupements silanols de surface est à l'origine de la charge des particules de Ludox en solution aqueuse; si l'on admet le modèle de complexation de Johnson (Johnson 1984), la nature des sites de surface peut en première approximation être représentée par les groupements  $-\text{SiOH}_2^+$ ,  $-\text{SiOH}$ ,  $-\text{SiO}^-$ ,  $-\text{SiOH}_2+\text{Cl}^-$  et  $-\text{SiO}^-\text{Na}^+$ . On peut alors montrer qu'une telle modélisation fait apparaître principalement des sites  $-\text{SiOH}$  au voisinage du point de charge nulle (P.C.N.), des sites  $-\text{SiOH}_2+\text{Cl}^-$  aux pHs inférieurs au P.C.N. et des sites  $-\text{SiO}^-\text{Na}^+$  aux pHs supérieurs au P.C.N.. Les groupements  $-\text{SiOH}_2^+$  et  $-\text{SiO}^-$  responsables de la charge mesurée ne correspondent en fait qu'à un très faible pourcentage (~ 5 %) du nombre total des sites hydrolysés, puisqu'un site qui se charge diminue ainsi l'acidité des sites voisins.

Les mesures de mobilité électrophorétique et les études de titrage potentiométrique (figure II-2) montrent que les points de charge nulle et isoélectrique du Ludox HS sont égaux et voisins de pH 2 en présence d'un électrolyte indifférent (Yates et Healy 1976 - Axelos et al. 1989). L'analyse des

courbes de potentiométrie révèle de plus que la charge de surface de la silice est faiblement négative pour des pHs compris entre 2 et 7, alors qu'elle augmente très fortement pour un pH supérieur à 8 du fait de la solubilisation de la silice à ce pH (Yates et Healy 1976).

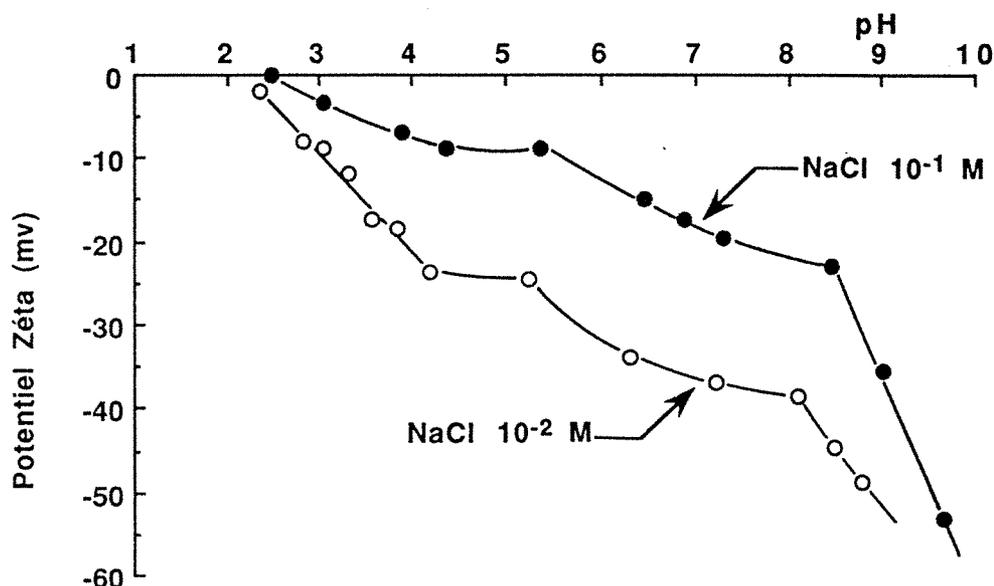


Figure II-2: Variation du potentiel zéta du Ludox HS en fonction du pH et de la concentration en électrolyte (d'après Axelos 1984).

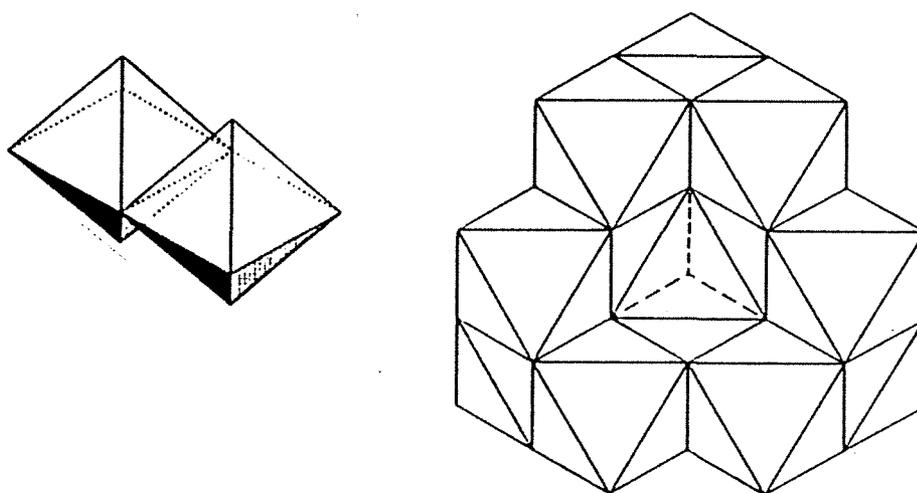
### II-1-2 FLOCULANT

Une solution à base de sel d'aluminium commercialisée sous le nom de Wac HB (Water Aluminium Chloride High Basicity) a été utilisée comme flocculant des particules de silice. Le Wac HB est un polychlorosulfate d'aluminium dont la formule générale s'écrit  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m-2k}(SO_4)_k$ , et où pour une valeur de n égale à l'unité m est compris entre 1.95 et 2.25. Les principales caractéristiques de ce produit sont indiqués dans le tableau II-1.

Liquide jaune pâle	NTU < 20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mini 8.5 %
Densité 25°C	1.17 ± 0.02
Viscosité 25°C, cps	2.4 ± 0.5
pH à 25°C	3.2 ± 0.3
pH (dilution 1/20) 23°C	4.2 ± 0.3
Point de Congélation, °C	-9 ± 1
Stabilité du produit	> 1 an

Table II-1: Résumé de la fiche technique du Wac HB.

Dans les conditions normales du traitement de clarification - dilution de la solution mère d'un facteur  $10^4$  à  $10^3$  et pH voisin de la neutralité - l'aluminium contenu dans le Wac HB s'hydrolyse pour donner des complexes polynucléaires chargés positivement qui jouent à la fois le rôle de flocculant pour les particules colloïdales et d'adsorbant pour la matière organique dissoute (Thébault 1978). Plusieurs formes d'aluminium participent à cette hydrolyse: pour une solution de chlorure d'aluminium neutralisée par de la soude, la RMN de  $^{27}\text{Al}$  à l'état liquide permet d'identifier cinq espèces solubles - les monomères  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{2+}$ , un dimère  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ , et le polycation  $\text{Al}_{12}\text{VI}(\text{OH})_{24}\text{AlIVO}_4^{7+}$  noté  $\text{Al}_{13}$  dans la suite de l'exposé (figure II-3) - et révèle l'existence d'un "gel" correspondant à des agrégats de polycations  $\text{Al}_{13}$  (Bottero et al. 1980 - 1987).



**Figure II-3:** Structure du dimère  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  et du polycation  $\text{Al}_{13}$  (d'après Denaix 1993).

Pour un rapport d'hydrolyse donné, les abondances relatives de ces différentes espèces sont fonction de la nature des anions ou cations présents dans la solution de flocculant et dans l'eau brute à traiter. En particulier, le groupement  $\text{SO}_4^{2-}$  est connu pour inhiber la formation du polycation  $\text{Al}_{13}$  alors que le cation  $\text{Ca}^{2+}$  semble au contraire la promouvoir de façon significative (Crozet 1991 - Furrer et al. 1992). Calcium et sulfate entrent tous deux dans la composition du Wac HB (Table II-2); l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  contribue dans ce cas à maintenir la stabilité de la solution concentrée de flocculant sans toutefois empêcher l'apparition du polycation  $\text{Al}_{13}$  lors de la dilution du produit (Crozet 1991).

La structure et la taille des agrégats d'Al<sub>13</sub> dépendent fortement du taux de neutralisation et du temps de vieillissement de la solution hydrolysée (Bottero et al. 1987). L'étude par diffusion des rayons X aux petits angles (DPAX) d'une solution de chlorure d'aluminium âgée de moins d'une heure, montre par exemple des polymères d'Al<sub>13</sub> dont la dimension fractale augmente de 1.4 à 1.8 lorsque le rapport d'hydrolyse OH/Al varie de 2.5 à 2.6 (Bottero et al. 1987). Notons de plus que le rayon de giration du polycation Al<sub>13</sub> déterminé par DPAX est voisin de 10 Å (Bottero et al. 1982), et que sa charge ionique égale à +7 en dessous de pH 6 devient pratiquement neutre pour des pHs plus importants (Furrer et al. 1992).

Deux autres sels métalliques hydrolysables, le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique, ont été utilisés de manière à préciser l'influence de la chimie du floculant sur les résultats d'agrégation des particules de silice. Aux concentrations et pHs du traitement de l'eau, le sulfate d'Al se présente uniquement sous forme d'aluminium octaédrique (Crozet 1991), et les espèces polymériques détectées par turbidimétrie correspondent vraisemblablement à des monomères et/ou dimères pontés par des ions sulfates (Zaessinger 1987). Le schéma d'hydrolyse du chlorure ferrique comporte en revanche une étape intermédiaire de synthèse de polycations. Ces polycations Fe de taille à peu près égale à 8 Å, s'associent entre eux dès les plus faibles taux de neutralisation pour donner des agrégats dont la dimension fractale augmente avec le rapport OH/Fe (Quienne 1989).

	Wac HB	Sulfate d'Al	FeCl <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.42	7.3	-
Cl <sup>-</sup>	7.98	-	27.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,84	-	-
Ca <sup>2+</sup>	1.15	-	-
Fe <sup>3+</sup>	-	-	13.8

**Table II-2:** *Composition des floculants industriels utilisés(en % poids)*

### II-1-3 REACTEUR DE MELANGE

Le mélange des particules de silice et du flocculant est réalisé dans un réacteur de type "pale-bécher" qui se compose (figure II-4):

- d'un bécher d'une contenance de 1 litre que l'on a muni de 4 baffles en plexiglass afin d'éviter la formation d'un vortex à vitesse d'agitation élevée
- d'une pale rectangulaire située au tiers inférieur du bécher
- et d'un moteur (Janke & Kunkel modèle RW20 DZM) qui permet d'obtenir des vitesses de rotation de la pale comprises entre 60 et 2000 trs/min.

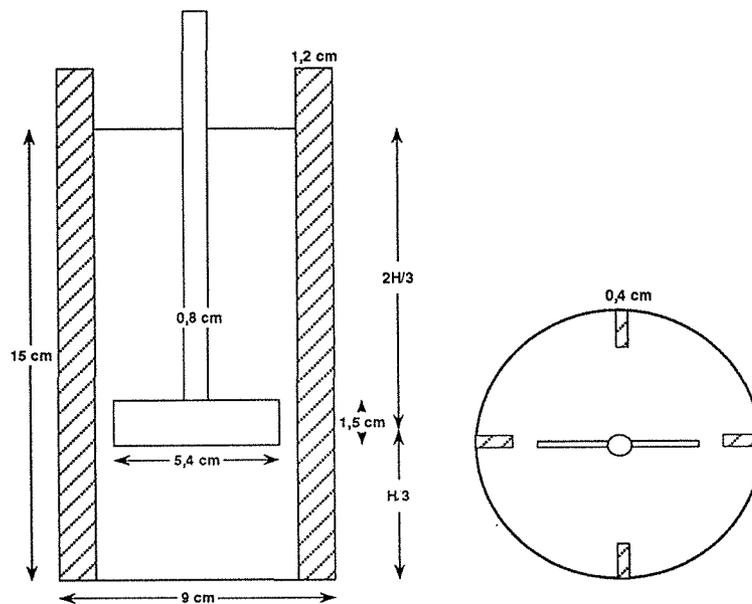


Figure II-4: Dimensions du réacteur de mélange.

L'agitation dans le réacteur est caractérisée par le gradient de vitesse moyenne  $G$  (figure II-5). D'après Camp et Stein,  $G$  est déterminé par la relation (Camp et Stein 1943):

$$G = \sqrt{\frac{P/V}{\mu}}$$

avec  $P$  énergie totale dissipée dans le fluide,  $V$  volume du réacteur, et  $\mu$  viscosité dynamique du fluide. En principe, cette équation n'est rigoureusement valable qu'en un point donné du réacteur; le gradient de vitesse représente alors le mouvement relatif de "couches" de liquide parallèles, et donc la rapidité avec laquelle les agrégats qu'elles contiennent sont mis en contact. Cependant, comme une description ponctuelle des mouvements du fluide est rarement disponible, Camp et Stein ont proposé d'étendre cette expression de  $G$  à l'ensemble du

volume agité et de définir ainsi un gradient "moyen" de vitesse (Camp et Stein 1943). Bien que souvent controversé, notamment du point de vue de sa signification physique à l'échelle d'une cuve de coagulation-floculation, ce paramètre n'en demeure pas moins un repère très employé dans le traitement de l'eau pour rendre compte de l'intensité globale de l'agitation au sein d'un réacteur (Oldshue et Trussell 1992), et c'est à ce titre qu'il y sera fait référence.

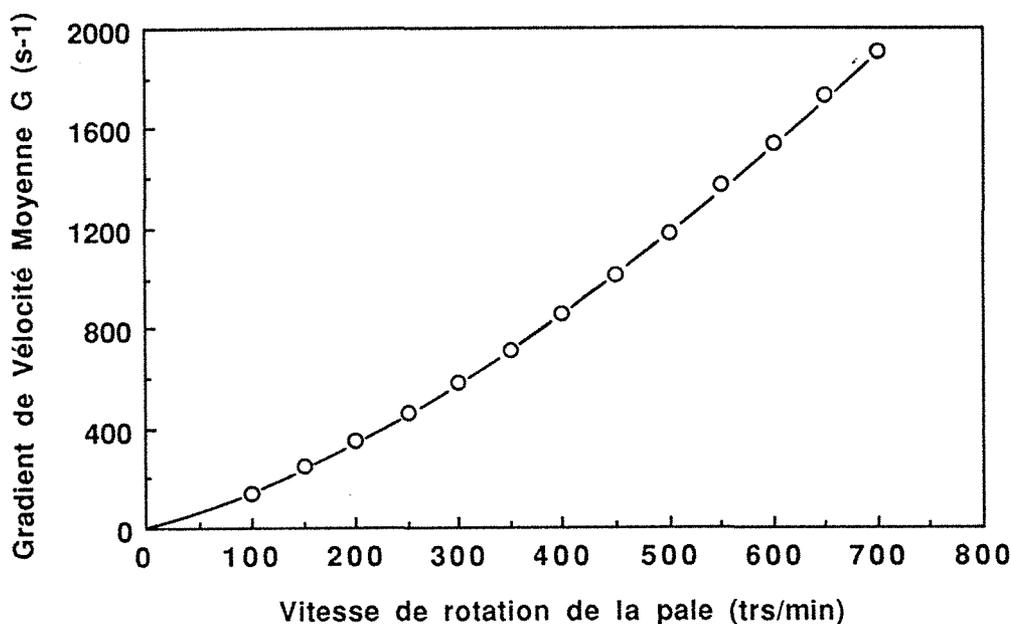


Figure II-5: Courbe gradient de vitesse moyenne - vitesse de rotation de la pale (d'après Laîné 1987).

## II-2 ETUDE DES SUSPENSIONS FLOCULEES

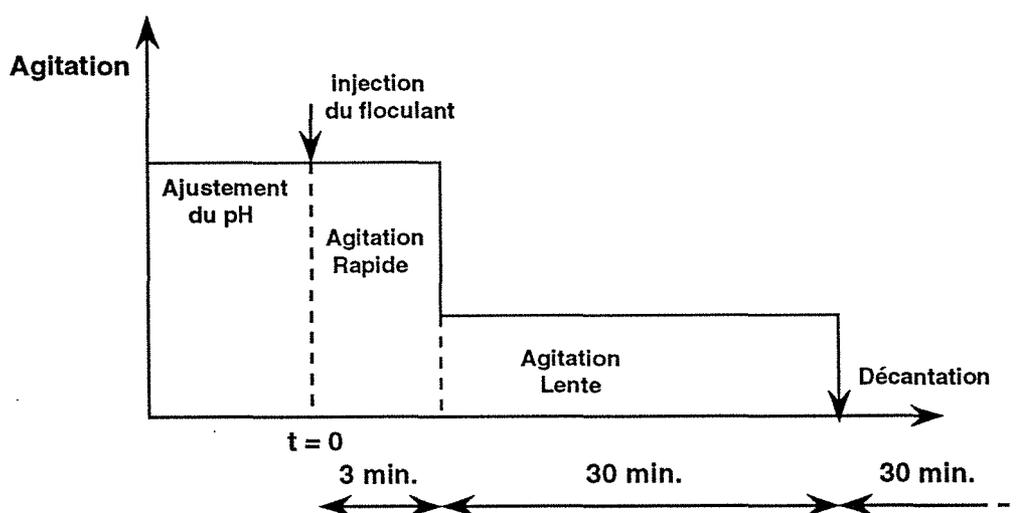
### II-2-1 DESCRIPTION D'UN ESSAI

Dans la pratique, un essai se déroule de la façon suivante: on ajoute 500 ppm de silice (1.25 g de Ludox HS 40) à 1 litre d'eau déionisée contenant 70 ppm de NaCl ( $1.2 \cdot 10^{-3}$  mol/l) et 336 ppm de  $\text{NaHCO}_3$  ( $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Les quantités de NaCl et  $\text{NaHCO}_3$  utilisées correspondent aux teneurs de ces mêmes composés dans une eau de Seine de qualité moyenne, et la charge en particules colloïdales est choisie de façon à obtenir un sédiment de pouvoir diffusant suffisamment élevé lors des expériences de diffusion X aux petits angles.

Après ajustement du pH de la suspension au pH de floculation à l'aide de HCl et NaOH molaire et décimolaire, on injecte la solution de flocculant avec une microseringue (contenance 50 à 250  $\mu\text{l}$ ) environ 1 cm en dessous de la surface

libre du volume agité (durée de l'injection ~ 3 s). L'hydrolyse du flocculant entraîne une légère baisse du pH de la suspension, qui est alors immédiatement réajusté à la valeur de pH initiale.

Le mélange de la solution de flocculant et des particules de silice est effectuée selon une méthode de type jar test dont le protocole d'agitation simule les trois étapes principales de la clarification (figure II-6). Le flocculant est tout d'abord introduit dans la suspension de silice sous forte agitation afin d'assurer une répartition la plus homogène possible dans le temps le plus court. Cette phase de mélange rapide est suivie d'une phase d'agitation plus lente destinée à faire croître les flocs formés, et finalement la suspension flocculée est mise à décantée.

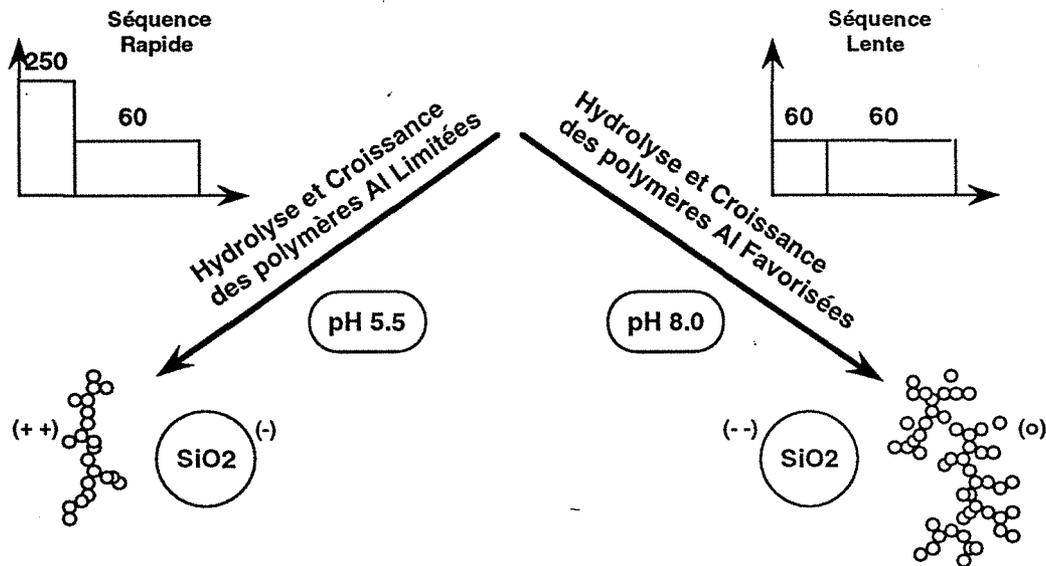


**Figure II-6:** *Protocole de mélange de la suspension de silice et de la solution de flocculant.*

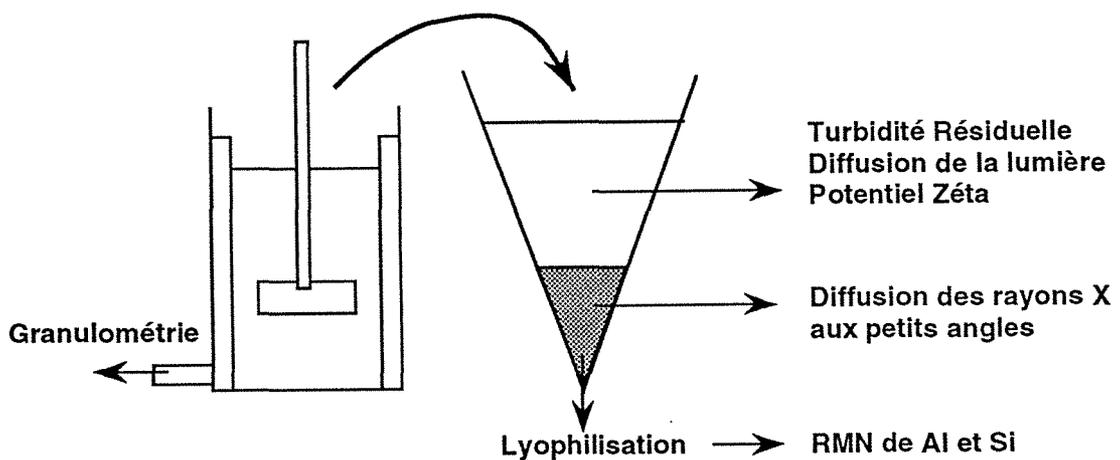
Cette procédure de mélange n'a fait l'objet d'aucune normalisation dans la littérature, et les valeurs de vitesse sont simplement choisies de manière à définir une séquence d'agitation rapide et une séquence d'agitation lente, lesquelles combinées aux valeurs de pH étudiées - 5.5 et 8.0 - déterminent des conditions d'agrégation a priori différentes (figure II-7). Un pH égal à 8.0 se rencontre fréquemment pour une eau de surface, alors qu'un pH de 5.5 est représentatif d'une eau souterraine.

A la fin de la phase de décantation, on mesure la turbidité résiduelle (Turbidimètre Hach 2100A), le potentiel zéta (Lazer Zee Pen Kem) et la structure des agrégats encore en suspension par diffusion de la lumière. La quantité de surnageant nécessaire pour ces mesures est prélevée par siphonage à 2.5 cm en

dessous de la surface libre. Après 24 heures de sédimentation, on évalue le volume des floccs à l'aide d'un cône de Imhoff, puis le sédiment est récupéré pour être lyophilisé, et la poudre ainsi obtenue est mise en réserve pour les expériences de RMN de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide (figure II-8).



**Figure II-7:** Schéma de présentation des conditions d'agrégation étudiées; les nombres 250 et 60 représentent des vitesses en trs/min et les signes +, -, o entre parenthèses indiquent les charges des particules.

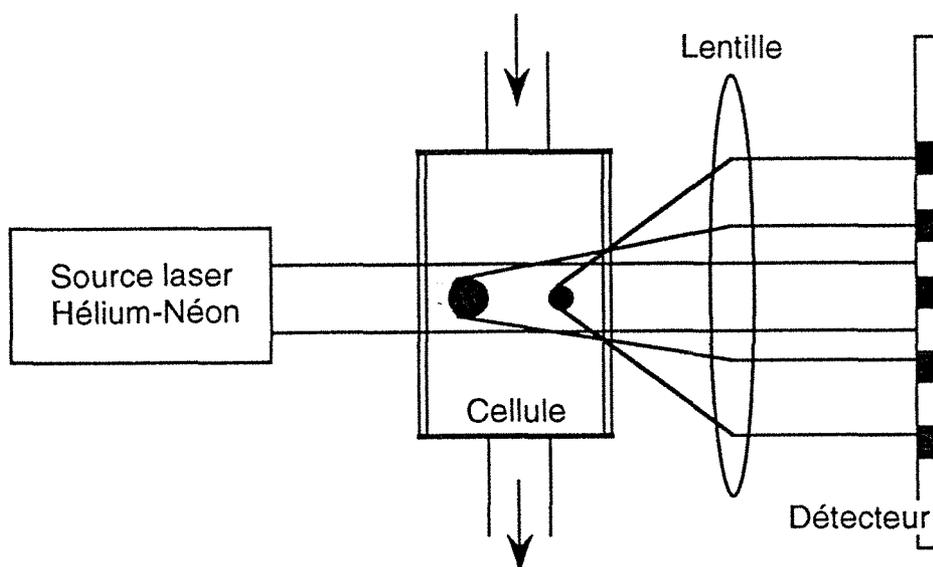


**Figure II-8:** Méthodes de caractérisation des suspensions flocculées.

## II-2-2 METHODES DE CARACTERISATION DES FLOCS

### II-2-2-1 Granulométrie des floccs

La dimension des floccs est déterminée par un granulomètre Mastersizer (Malvern Instruments Ltd.) dont le fonctionnement est représenté de manière schématique dans la figure II-9. Les particules contenues dans la cellule de mesure sont éclairées par un faisceau laser produit par une source Hélium-Néon ( $\lambda = 630$  nm), et diffractent cette lumière suivant un angle inversement proportionnel à leur diamètre. Lumières diffractées et transmises sont collectées par une lentille et focalisées sur un détecteur placé dans le plan focal de cette lentille. Le détecteur est constitué de 32 photodiodes disposées sur des arcs de cercles concentriques, repérant ainsi 32 classes de taille.



**Figure II-9:** Principe du fonctionnement du Mastersizer.

Connaissant quantité de lumière diffractée et angle de diffraction, il est relativement facile de calculer la distribution en taille des particules. D'après la théorie de Fraunhofer, l'énergie diffractée sur une portion annulaire du détecteur par une particule de rayon  $r$  s'écrit (Weiner 1984):

$$L_{s_1, s_2} = C \pi r^2 \{ [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{s_1} - [J_0^2(x) + J_1^2(x)]_{s_2} \} \text{ et } x = \frac{2\pi r s}{\lambda f}$$

où  $J_0$  et  $J_1$  désignent les fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre 1,  $s_1$  et  $s_2$  les rayons de l'anneau délimitant la photodiode considérée,  $C$  une constante qui

dépend de la sensibilité du détecteur et de la puissance de la source laser,  $\pi r^2$  la surface projetée de la particule sur le plan de détection, et  $f$  la longueur focale de la lentille. Pour une suspension de  $N$  particules identiques, l'expression précédente est simplement multipliée par  $N$ , et lorsque ces  $N$  particules se distribuent en  $M$  classes de taille différentes, la quantité de lumière recueillie par la photodiode est donnée par la relation:

$$L_{S1,S2} = C \pi \sum_i N_i r_i^2 \{ [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{S1} - [J_0^2(x_i) + J_1^2(x_i)]_{S2} \}$$

A chaque photodiode du détecteur correspond une équation de ce type; comme la résolution directe du système formé par les 32 équations se révèle particulièrement compliquée, la répartition en taille des agrégats est obtenue en minimisant par itérations successives la différence aux moindres carrés entre l'énergie lumineuse diffractée par une distribution en taille hypothétique et l'ensemble des 32  $L_{S1,S2}$  mesuré par le détecteur.

La figure II-10 décrit le dispositif expérimental de mesure de la taille des floccs. Une pompe péristaltique, placée en aval de la cellule du Mastersizer, permet de faire circuler la suspension flocculée au travers du faisceau laser du granulomètre. Le débit de la pompe (30 ml/min), la longueur (15 cm) et le diamètre du tube de transport (6 mm) sont choisis de manière à éviter toute modification de la taille des agrégats au cours de leur transfert à la cellule de mesure.

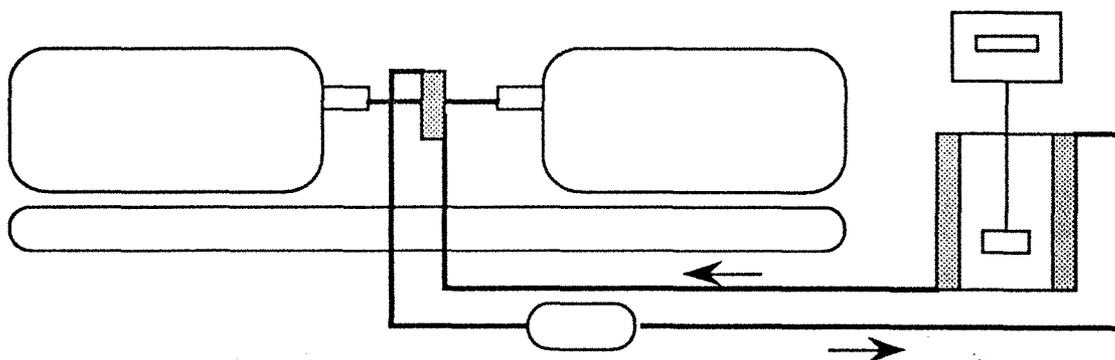


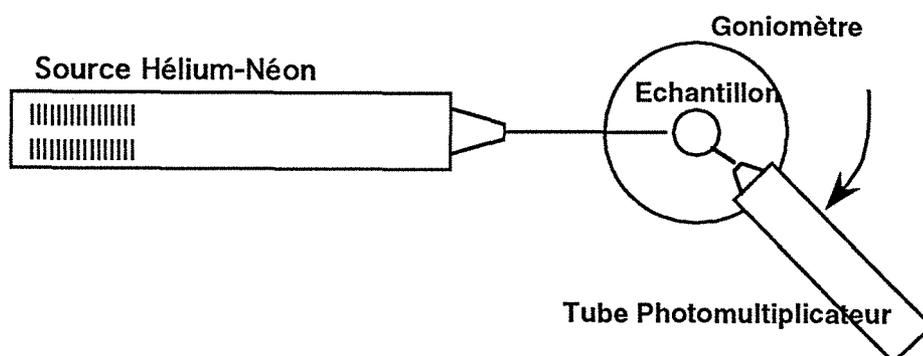
Figure II-10: Dispositif expérimental de mesure de la taille des floccs.

### II-2-2-2 Diffusion du rayonnement (X, lumière)

Les techniques de diffusion de la lumière et de diffusion des rayons X aux petits angles ont été utilisées pour caractériser la géométrie des agrégats formés. D'une manière générale, l'interaction de la matière et d'un rayonnement de nature quelconque se traduit par des modifications d'intensité, de direction, et/ou de

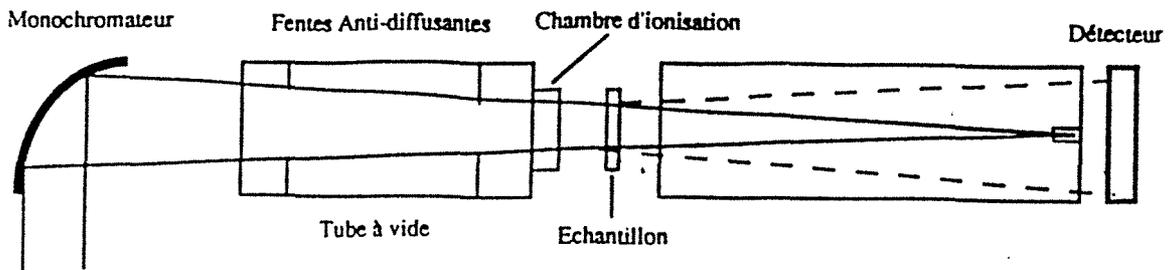
longueur d'onde du faisceau incident. Le phénomène de diffusion correspond au changement de direction de propagation du faisceau, et résulte d'une variation de l'indice de réfraction dans le cas de la lumière, et d'une variation de la densité électronique dans le cas des rayons X. L'observation de l'intensité du rayonnement diffusé en fonction de l'angle de diffusion permet alors de préciser la répartition de la matière au sein de l'échantillon étudié. L'exploitation des données de diffusion est détaillée dans le paragraphe IV-2-1.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées avec un Malvern PCS 100. La source du rayonnement est un laser Hélium-Néon de puissance 35 mW et de longueur d'onde égale à 632.8 nm. Le surnageant de la suspension sédimentée est placée dans une cuve, et un goniomètre positionne le tube photomultiplicateur de mesure de l'intensité diffusée dans le domaine d'angles considéré (figure II-11).



**Figure II-11:** Schéma de principe du PCS 100.

Les expériences de DPAX ont été réalisées à Orsay au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.) avec le rayonnement synchrotron émis par l'anneau de stockage DCI. Un schéma du montage expérimental (ligne D24) est représenté sur la figure II-12. Le monochromateur à lame triangulaire de germanium permet de sélectionner la longueur d'onde des photons X du rayonnement synchrotron ( $\lambda = 1.609 \text{ \AA}$ ); les fentes anti-diffusantes sont destinées à limiter au maximum les diffusions parasites produites par l'air et l'échauffement du monochromateur, et la chambre d'ionisation est utilisée pour suivre l'évolution de l'intensité du faisceau incident au cours de l'expérimentation. Finalement, un détecteur linéaire de 512 canaux protégé du faisceau direct par un piège placé à la sortie des chambres à vide, est relié à un système d'acquisition des données composé de modules C.A.M.A.C. et d'un Vax 730.



**Figure II-12:** Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de DPAX.

Comme les suspensions colloïdales sont par nature faiblement diffusantes, il est nécessaire de soustraire la diffusion du solvant à celle de la suspension afin d'obtenir le signal propre aux particules. Pour cela, les intensités expérimentales sont ramenées dans les mêmes conditions de temps de comptage et d'intensité de faisceau incident en tenant compte de l'absorption propre aux échantillons. Ceci revient à poser l'opération suivante:

$$I_{\text{particules}} = I_{\text{solution}} - I_{\text{solvant}} \frac{K_{\text{solution}} T_{\text{solution}} I_{\text{osolution}} C_{\text{solvant}}}{K_{\text{solvant}} T_{\text{solvant}} I_{\text{osolvant}}}$$

avec:  $I_{\text{osolution}}$  intensité du faisceau incident pour la diffusion de la suspension

$I_{\text{osolvant}}$  intensité du faisceau incident pour la diffusion du solvant

$K_{\text{solution}}$  coefficient d'absorption de la cuve remplie de solution

$K_{\text{solvant}}$  coefficient d'absorption de la même cuve remplie de solvant

$T_{\text{solution}}$  temps de comptage pour la suspension

$T_{\text{solvant}}$  temps de comptage pour le solvant

$C_{\text{solvant}}$  concentration massique en solvant

La mesure des coefficients d'absorption cuve-solvant et cuve-solution s'effectue en étudiant la diffusion d'un échantillon connu servant d'étalon, en l'occurrence une plaquette de carbone vitreux. On place dans un premier temps, le carbone vitreux en position de diffusion et on mesure le nombre total de photons diffusés  $N_{\text{carbone vitreux}}$  pour une plage angulaire donnée du détecteur. On interpose ensuite sur le trajet du faisceau incident l'ensemble cuve-échantillon à l'avant de la plaquette de carbone vitreux et on relève pour la même plage que précédemment le nombre de photons  $N_{\text{carbone vitreux-échantillon}}$  correspondants. Les coefficients d'adsorption respectifs du solvant et de la solution se calculent alors en écrivant:

$$K_{\text{solution}} = \frac{N_{\text{carbone vitreux}}}{N_{\text{carbone vitreux-solution}}} \text{ et } K_{\text{solvant}} = \frac{N_{\text{carbone vitreux}}}{N_{\text{carbone vitreux-solvant}}}$$

La précision des mesures est établie en admettant une répartition aléatoire des impulsions de détection des photons X. L'erreur est alors donnée par  $E = 1/\sqrt{N}$  où N désigne le nombre d'impulsions comptabilisées. Dans notre cas, E varie de 0.8% à 10% selon l'angle de diffusion  $\theta$ .

### II-2-2-3 Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) permet d'obtenir des renseignements sur l'environnement chimique local d'un noyau de nombre de spin I non nul. Placé dans un champ magnétique  $B_0$ , le moment magnétique de ce noyau peut s'orienter de  $2I + 1$  façons différentes. A chacune de ces orientations correspond un niveau d'énergie déterminé. On cherche alors à exposer le noyau à l'onde radiofréquence  $\nu_0$  qui provoque une absorption résonnante d'énergie entre deux niveaux adjacents.

En effet,  $\nu_0$  dépend non seulement des caractéristiques du noyau mais aussi de son environnement électronique qui va modifier la position des niveaux d'énergie considérés. La fréquence à appliquer pour observer une absorption résonnante se trouve donc "déplacée" suivant la coordinence du noyau, la nature de ses seconds voisins et la symétrie du site étudié. Cet écart de fréquence, noté  $\delta$ , est appelé déplacement chimique et se définit par rapport à un composé de référence:

$$\delta = \frac{\nu_0 - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (\text{ppm})$$

Dans le cas de la RMN du solide, les interactions d'anisotropie du déplacement chimique et les interactions dipolaires contribuent à élargir les raies de résonance. L'interaction d'anisotropie de déplacement chimique se manifeste lorsque l'écrantage électronique du noyau est fortement anisotrope; la fréquence de résonance est alors fonction de l'orientation du site ce qui a pour effet d'élargir considérablement le signal mesuré. L'interaction dipolaire est par contre inhérente à la méthode puisqu'elle provient du champ magnétique local engendré par les moments magnétiques des noyaux voisins. Cependant, le terme  $(1 - 3\cos^2\theta)$  apparaît en facteur dans les expressions mathématiques des énergies d'interaction correspondantes, et il est donc possible d'éliminer en partie interactions dipolaire et anisotrope du déplacement chimique en faisant tourner l'échantillon à l'angle magique ( $54^\circ 44'$ ) par rapport au champ magnétique statique  $B_0$ .

Le résultat de la rotation à l'angle magique est donc d'affiner et de permettre une meilleure résolution des raies de résonance. En revanche, cette rotation est responsable de l'apparition de part et d'autre du signal principal de pics supplémentaires dont les positions sont des multiples de la vitesse de rotation.

Les spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisés au laboratoire de méthodologie RMN de l'Université de Nancy I en collaboration avec P. Tekely. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 300 à 59.6 MHz pour le silicium et 78.2 MHz pour l'aluminium. Les déplacements chimiques sont repérés par rapport au TMS (TétraMéthylSilane) pour  $^{29}\text{Si}$ , et par rapport à l'ion aluminium hydraté  $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$  pour  $^{27}\text{Al}$ . La vitesse de rotation des échantillons est égale à 3 kHz de manière à éviter le chevauchement des bandes de rotation avec la résonance de l'aluminium en position tétraédrique. Finalement, le pulse d'excitation du champ radiofréquence a été pris suffisamment court ( $T = 1 \mu\text{s}$ ) pour que les intensités des pics AlVI et AlIV restent comparables entre elles.

## CHAPITRE III

### ETUDE DE LA RELATION ALUMINIUM HYDROLYSE-SILICE

#### III-1 DEFINITIONS ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS MODES DE DESTABILISATION

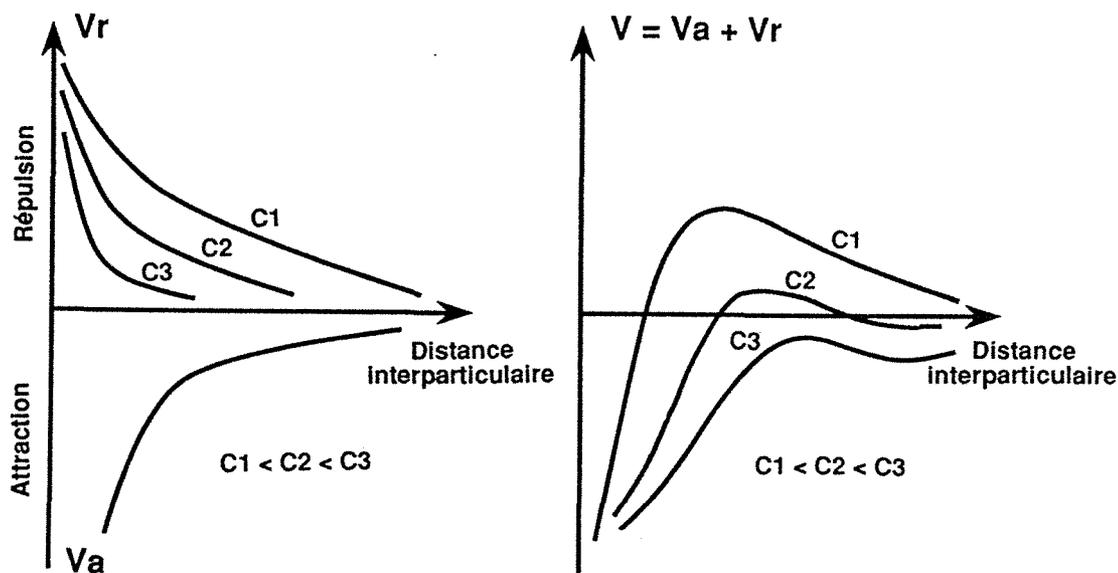
##### III-1-1 COAGULATION ET FLOCCULATION

Pour le traiteur d'eau, le phénomène d'agrégation se décompose en deux étapes successives: dans un premier temps les forces interparticulaires de répulsion qui assurent la stabilité de la suspension colloïdale sont réduites ou annulées par l'ajout d'un réactif chimique approprié; dans un deuxième temps, les particules déstabilisées sont mises en contact par agitation mécanique extérieure, les collisions favorables contribuant à la formation des agrégats (Montgomery 1985).

La séquence d'agrégation ainsi définie se superpose au niveau de l'opération de clarification avec les deux phases de mélange rapide et de mélange lent, plus communément appelées stades de coagulation et floculation. La terminologie en usage dans le domaine du traitement de l'eau associe donc le phénomène de déstabilisation des particules à la coagulation et celui du transport à la floculation, sans que l'emploi de ces deux termes ne préjuge des mécanismes physicochimiques correspondants (Fiessinger 1978).

En chimie des colloïdes, coagulation et floculation font par contre directement référence à un mode de déstabilisation déterminé. Pour V.K. La Mer (La Mer et Healy 1963 - 1964), le terme coagulation doit être seulement utilisé pour désigner le type d'agrégation obtenu après addition d'électrolyte à une suspension de particules colloïdales. Ce mécanisme particulier de déstabilisation est convenablement représenté du point de vue thermodynamique par la théorie DLVO; celle-ci décrit l'interaction entre deux particules chargées comme la somme d'une énergie attractive  $V_a$  à courte distance résultant des forces de London - van der Waals et ne dépendant donc que de la polarisabilité des molécules constitutives des particules, et d'une énergie répulsive  $V_r$  provenant de l'interpénétration des doubles couches ioniques entourant les particules

considérées. Cette couche ionique est le résultat du contraste de charge électrique entre la surface de la particule et la masse de la solution; son extension spatiale est par conséquent directement déterminée par la force ionique de la solution. Comme le montre la figure III-1, une augmentation de la concentration en électrolyte a pour effet de diminuer l'intensité des forces de répulsion jusqu'à rendre prépondérantes les forces d'attraction responsables de l'agrégation.

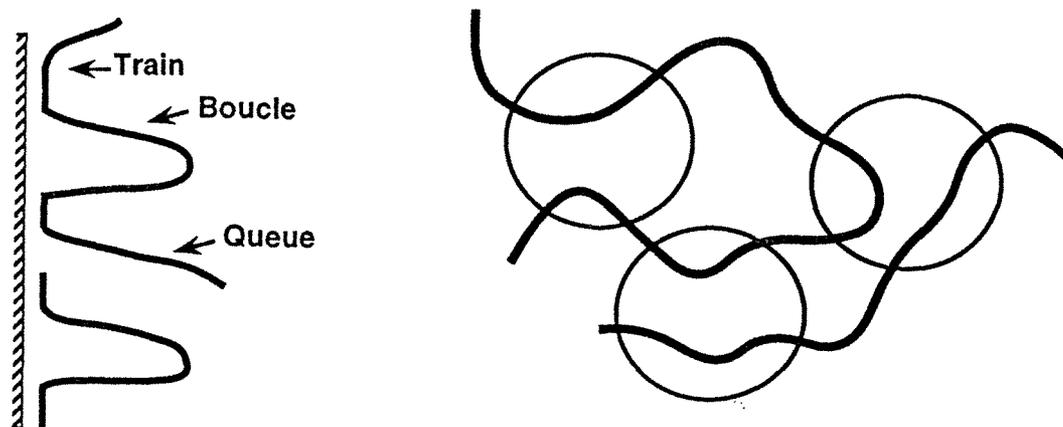


**Figure III-1:** *Forme caractéristique des potentiels d'attraction  $V_a$ , de répulsion  $V_r$ , et de la somme totale  $V = V_a + V_r$  d'un doublet de particules, en fonction de la distance séparant leurs surfaces respectives, et à différentes concentrations en électrolyte.*

Expérimentalement, on montre que la coagulation d'une suspension colloïdale est obtenue lorsque la valeur du potentiel zéta des particules est abaissée au dessous d'un seuil de  $\pm 14$  mV (Wiese et Healy 1975a). On observe alors que la concentration en électrolyte correspondante ou concentration critique de coagulation (CCC), est pratiquement indépendante de la concentration en solide de la solution et qu'aucune restabilisation de la suspension ne se produit en présence d'un excès de sel (Stumm et O'Melia 1968).

Pour ce qui est du terme de floculation, il doit être réservé selon V.K. La Mer (La Mer 1964) au processus d'agrégation où une macromolécule adsorbée simultanément sur deux particules ou plus, établit entre celles-ci un ensemble de ponts. Un tel modèle découle directement des caractéristiques de l'adsorption des polymères neutres ou faiblement chargés: dans l'état adsorbé, ce type de molécule

ne possède qu'un nombre limité de motifs monomères en contact avec la surface sous la forme de trains d'adsorption; ceux-ci constituent pour la molécule autant de points d'ancrage entre lesquels la fraction non adsorbée de la chaîne forme des boucles ou des queues qui s'étendent plus ou moins loin dans la solution, et permettent de relier les particules entre elles lors de l'agrégation (figure III-2).



**Figure III-2:** Définition des différents segments d'une macromolécule adsorbée à l'interface solide-liquide (train, boucle, et queue d'adsorption), et représentation schématique du phénomène de pontage interparticulaire en présence de polymère

On comprend alors aisément que l'utilisation de macromolécules linéaires de masse moléculaire élevée facilite le phénomène de pontage interparticulaire (Linke et Booth 1960). Cependant, l'efficacité de la floculation dépend en premier lieu de la présence de sites d'adsorption demeurés vacants sur les colloïdes à agréger. A partir d'un certain degré de recouvrement, les chaînes de polymères adsorbées sur deux particules différentes tendent à s'exclure mutuellement de la surface voisine, ce qui diminue fortement la probabilité de pontage. Il est donc possible de mettre en évidence pour ce type de système une concentration optimale de floculation  $C_f(\text{opt})$  au-delà de laquelle on observe la restabilisation stérique d'une partie de la suspension (Healy et La Mer 1962 - Slater et Kitchener 1966).

Cet optimum de floculation est particulièrement sensible aux conditions de mélange: Tomi et Bagster montrent par exemple que  $C_f(\text{opt})$  mesurée par un diamètre de floc maximal, décroît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (Tomi et Bagster 1978). D'autres paramètres comme la durée d'injection d'une quantité donnée de polymère ou la concentration de la solution floculante ajoutée, influencent aussi notablement la clarification d'une suspension (Keys et Hogg

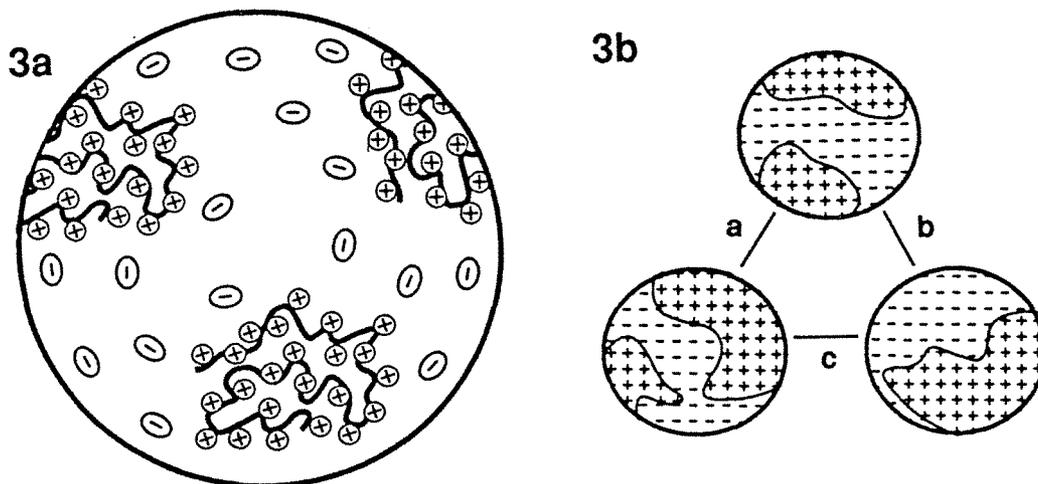
1978). Les observations précédentes ne témoignent en fait que de la dynamique d'adsorption du polymère à l'interface: après le contact initial avec la surface où elle présente encore sa configuration d'équilibre avec la solution, la chaîne adsorbée se réorganise pour augmenter le nombre de ses trains d'adsorption (Pefferkorn et Elaissari 1990). Ce réarrangement structural correspond essentiellement à une mise à plat de la macromolécule sur la surface, et il est caractérisé par un taux de reconformation  $\tau_r$  qui est principalement fonction de la présence d'autres molécules préalablement adsorbées (Elaissari et Pefferkorn 1991). La disponibilité de boucles de polymères permettant d'effectuer le pontage des particules dépend par conséquent de la combinaison adéquate des cinétiques de transfert et de reconformation des macromolécules adsorbées à l'interface (Gregory 1988).

On ne peut toutefois expliquer chaque floculation par un simple mécanisme de pontage interparticulaire. Lorsque l'agrégation est effectuée par la mise en présence de particules et de polymères de charges opposées, la neutralisation de la charge de la surface obtenue après adsorption du polyélectrolyte ne peut être négligée (Gregory 1973). Le calcul (Lyklema et Fleer 1987) et les études expérimentales (Cosgrove et al. 1986) indiquent qu'une chaîne de polyélectrolyte s'adsorbe essentiellement sous forme de trains de manière à éviter tout phénomène de répulsion électrostatique qui se produirait entre les segments chargés d'une même boucle. Cette conformation "à plat" adoptée par le polymère sur la surface ne permet plus d'établir de ponts entre les particules, et Audebert (Tong Kuan Wang et Audebert 1987) montre que pour une valeur du taux de cationicité du polyélectrolyte supérieure à 0.15, la neutralisation de la charge des colloïdes par le polymère devient le mode de déstabilisation prépondérant.

La corrélation observée entre mobilité électrophorétique des particules et degré de floculation du système est en général utilisée pour identifier ce mécanisme d'agrégation. En particulier, l'optimum de floculation correspond à la neutralisation complète des charges du colloïde par le polyélectrolyte, et coïncide dans la plupart des cas avec une valeur du potentiel zéta voisine de zéro. De même, la restabilisation de la suspension obtenue pour les fortes doses de floculant et l'inversion du signe de la charge des particules en présence d'un excès de polymère, sont observées dans des domaines de concentration équivalents (Gregory 1973).

Contrairement au mécanisme de pontage, une augmentation de la masse moléculaire du polyélectrolyte ne modifie pas la concentration optimale de

floculation (Gregory 1973 - Lindquist et al. 1976); la neutralisation de la surface est donc le fait d'un nombre donné de monomères chargés sans rapport avec la longueur de la chaîne qui les porte. Néanmoins, la différence entre les densités de charge du colloïde et du polyélectrolyte ne permet pas de réaliser l'annulation exacte de chacune des charges présentes dans le système. Comme le montre la figure III-3, il faut plutôt imaginer une neutralisation globale de la surface sous la forme d'une mosaïque d'îlots de polyélectrolytes entourés d'étendues de surface plus faiblement chargées (Mabire et al. 1984 - Gregory 1976). La floculation serait donc ici le résultat de l'attraction entre domaines chargés de signes opposés situés sur des particules différentes.



**Figure III-3:** *Disposition des chaînes de polymère cationique sur une surface chargée négativement (D'après Gregory 1975), et illustration des différents types d'interactions interparticulaires correspondants: a et b répulsion, c attraction (d'après Mabire et al. 1984).*

L'importance de ces phénomènes électrostatiques est de plus soulignée par l'influence moindre de la procédure de mélange observée pour ce type d'agrégation: la vitesse d'agitation, la durée du mélange (Mabire 1984), le mode d'addition du polyélectrolyte (Gregory 1976), n'affectent pas la valeur de la concentration optimale de floculation mais peuvent éventuellement modifier d'autres paramètres tels que vitesse de sédimentation des floes formés ou turbidité résiduelle du surnageant. La définition d'une relation linéaire entre  $C_f(\text{opt})$  et la concentration en solide de la suspension (Black et Villaret 1969 - Iler 1971) atteste également du rôle mineur joué par les processus cinétiques dans la neutralisation des charges du colloïde par le polymère, et permet ainsi de caractériser efficacement ce mécanisme d'agrégation (Stumm et O'Melia 1968).

En conclusion, le terme de floculation ne s'applique donc pas au seul mécanisme de pontage comme le suppose V.K. La Mer (La Mer et Healy 1963), mais indique simplement la nature de l'agent actif au cours de l'agrégation. Une classification plus complète des différents modes de déstabilisation des particules prenant en compte des phénomènes aussi divers que l'agrégation obtenue à l'aide de tensioactifs (Somasundaran et Fuerstenau 1966) ou la floculation par déplétion (Sperry, Hopfenberg et Thomas 1981), reste d'ailleurs à définir. La simple distinction entre pontage et neutralisation des charges suffit néanmoins pour analyser la plupart des cas rencontrés dans la pratique, et peut être facilement établie suivant le comportement d'une suspension floculée vis à vis d'un cycle de réagitation (Gregory 1988): un floc obtenu par pontage ne se reconstitue que partiellement s'il est soumis à un gradient de vitesse supérieur à celui qui a présidé à sa formation (Tomi et Bagster 1978), alors qu'un floc résultant d'une neutralisation de charges se reforme réversiblement après avoir subi le même type de rupture (Reich et Vold 1959).

Finalement, l'étude du mécanisme de pontage montre que l'agrégation ne doit pas se comprendre comme la succession (déstabilisation/transport des particules) généralement envisagée, mais plutôt comme le résultat de l'action conjointe des deux phénomènes précédents. Le pontage provient en effet de l'agencement critique des taux d'adsorption et reconformation du polymère à l'interface ainsi que du taux de collisions efficaces des particules. Un certain nombre de processus cinétiques plus difficiles à saisir (modification des potentiels de surface, réorganisation de la double couche lors de l'approche des particules) sont également à l'œuvre dans le cas d'une neutralisation des charges des colloïdes par un électrolyte simple ou un polymère, et leurs effets respectifs au cours de l'agrégation restent à préciser (Ottewill 1977).

### **III-1-2 AGREGATION EN PRESENCE D'UN SEL MÉTALLIQUE HYDROLYSABLE**

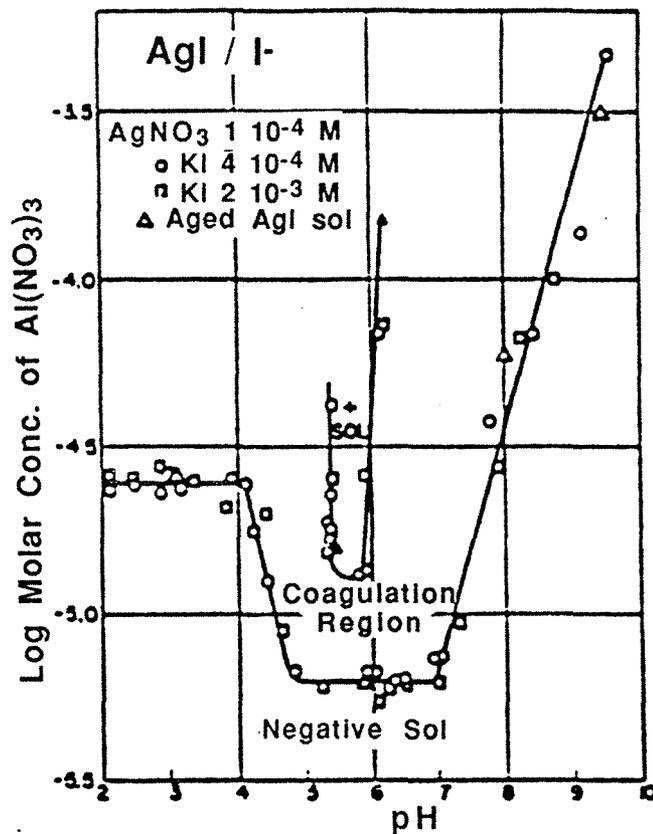
La première utilisation d'un sel d'aluminium en tant que coagulant remonte probablement à l'époque romaine, mais son application à l'échelle industrielle dans le domaine du traitement de l'eau ne date que de la fin du siècle dernier (Packham 1960). De nos jours, les quantités de coagulants à base d'aluminium ou de fer mises en œuvre pour l'obtention d'eau potable dépassent chaque année le million de tonnes pour l'ensemble de la planète; à titre d'exemple, 153 000 t de sulfate d'aluminium et 23 700 t de chlorure ferrique ont été utilisées aux Etats Unis

en 1981 (Dentel et Gosset 1988). Cependant, comme en témoignent les nombreux mécanismes proposés dans la littérature, la compréhension du mode d'action de ce type de coagulant reste incomplète et approximative, et la détermination de la dose de flocculant permettant de déstabiliser une suspension colloïdale donnée ne peut en général être effectuée que par le biais d'essais successifs.

La complexité de la chimie des sels métalliques en solution aqueuse est en fait à l'origine de l'imprécision de ces différents modèles de déstabilisation. Les chercheurs du début du siècle considéraient une dissociation simple des sels d'aluminium ou de fer et identifiaient l'espèce active au cours de l'agrégation au cation trivalent  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ; le mécanisme de coagulation permettait alors de décrire facilement la formation des floccs (Packham 1960). En 1928, S. Mattson (Mattson 1928) montre pourtant que le pouvoir coagulant d'une quantité donnée de chlorure d'aluminium dépend fortement du pH de la solution: il observe que l'addition d'une aliquote de soude à une suspension de colloïdes argileux (Sharkey Clay) préalablement neutralisés par une concentration suffisante en sel d'aluminium, permet d'augmenter le degré d'agrégation de l'argile alors que l'ajout du même volume d'acide aboutit à un effet contraire. Ses mesures de mobilité électrophorétique démontrent également la présence à pH 5.2 d'une espèce aluminique de charge supérieure à celle de l'ion monomérique  $\text{Al}^{3+}$ . Une ionisation simple du sel métallique ne peut expliquer de tels résultats et Mattson en conclut que ce sont les produits d'hydrolyse de l'aluminium qui sont responsables de la floculation de l'argile.

Il reste alors à déterminer la nature et le rôle exact de ces composés hydrolysés au cours de l'agrégation. Matijevic (Matijevic et al. 1961 - 1964) puis Rubin (Rubin et Blocksidge 1979), postulent une déstabilisation de type coagulation qui leur permet d'utiliser la règle de Schulze-Hardy pour calculer la charge ionique des espèces mises en jeu. Cette loi empirique prédit en effet une relation proportionnelle entre la valence  $z$  de l'électrolyte et la concentration critique de coagulation du colloïde étudié [ $\text{CCC} * z^6 = \text{constante}$ ]. Pour le produit d'hydrolyse du nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  en présence de particules d'iodure d'argent, Matijevic trouve une valeur de CCC comparable à celle obtenue pour un ion tétravalent simple ( $\text{Th}^{4+}$ ) avec le même colloïde modèle. L'interprétation de courbes de titrage potentiométrique révèle de plus que la composition de l'espèce hydrolysée doit correspondre à un rapport  $\text{Al}/\text{OH}$  égal à 1/2.5 et il propose donc que le polycation  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  soit à l'origine de la déstabilisation entre pH 4.0 et pH 7.0 (Matijevic et al. 1961).

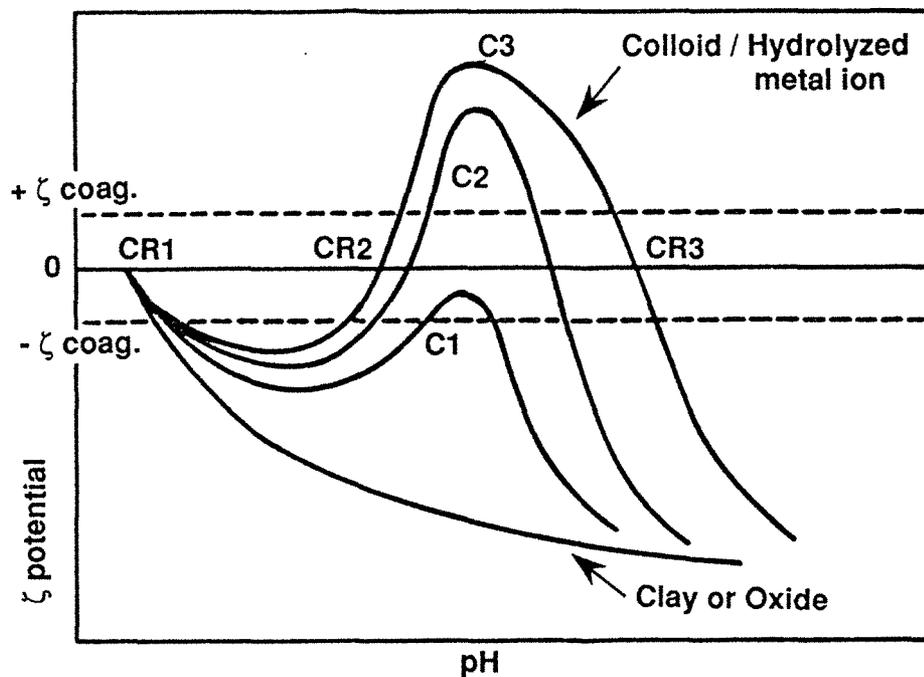
Une délimitation plus complète du domaine de coagulation fait apparaître une zone de restabilisation du sol d'iodure d'argent pour les fortes concentrations en aluminium (figure III-4). Cette restabilisation s'accompagne d'une inversion de la charge de surface des colloïdes et doit s'expliquer selon Matijevic par une adsorption du polycation  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$  (Matijevic et al. 1964). Il est toutefois peu probable que les phénomènes d'adsorption et de coagulation puissent coexister à l'intérieur du même diagramme de stabilité pour une espèce donnée (Wiese et Healy 1975b). En effet, d'après la théorie DLVO, l'hypothèse initiale d'une déstabilisation par coagulation et l'application concomitante de la règle de Schulze-Hardy présupposent la mise en œuvre d'un électrolyte indifférent à la surface, condition qui ne peut être remplie par un polycation capable de modifier le signe de la mobilité électrophorétique des particules (Wiese et Healy 1975b).



**Figure III-4:** Diagramme de stabilité d'un sol de iodure d'argent en présence de nitrate d'aluminium (d'après Matijevic et al. 1961).

Healy envisage également un mécanisme de coagulation pour expliquer l'agrégation dans le système  $TiO_2-Al(NO_3)_3$  (Wiese et Healy 1975b - James, Wiese et Healy 1977). Sans exclure l'adsorption spécifique d'éventuels polycations Al, il attribue la modification de l'allure générale des courbes potentiel zéta - pH

obtenues à différentes concentrations en aluminium, à la nucléation en surface de quantités plus ou moins importantes d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (figure III-5). En particulier, la similarité des comportements électrocinétiques des particules de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  observée pour les fortes concentrations en coagulant, indique le recouvrement total de la surface par l'hydroxyde d'aluminium. Healy montre de plus que la stabilité d'une telle suspension est entièrement déterminée par la valeur du potentiel zéta des particules, et que l'agrégation de celles-ci se produit systématiquement lorsque  $|\zeta| < 14$  mV. Le même critère est utilisé pour définir le début de la coagulation en présence d'un électrolyte indifférent dans le cas du système  $\text{TiO}_2\text{-KNO}_3$  (Wiese et Healy 1975a); Healy propose donc que la déstabilisation effectuée par le composé hydrolysé de surface soit également le résultat d'une diminution de l'énergie de répulsion des doubles couches ioniques des particules.

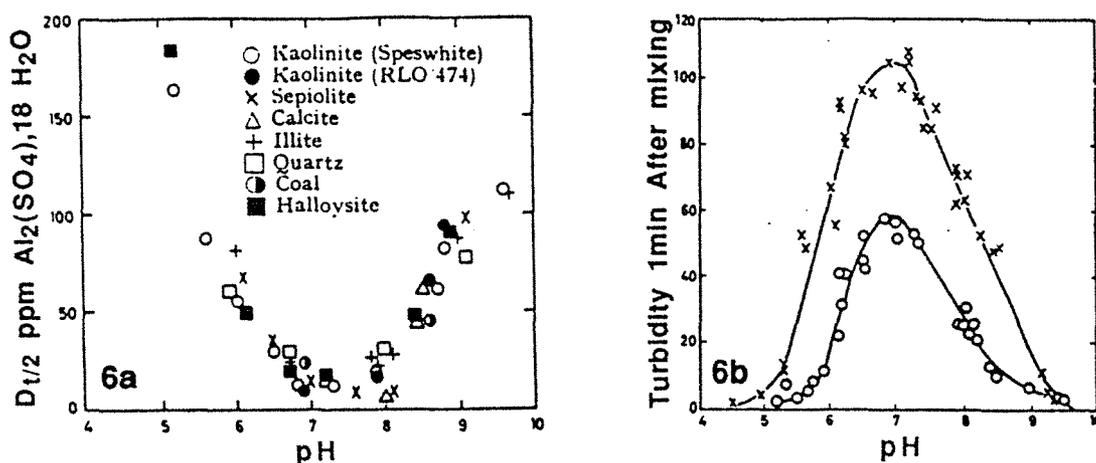


**Figure III-5:** Exemples de courbes potentiel zéta - pH d'un oxyde ou d'une argile en présence de différentes quantités d'un sel métallique hydrolysable ( $C3 > C2 > C1$ ). Les deux lignes en pointillés délimitent le domaine de coagulation du solide (d'après James, Wiese et Healy 1977).

L'utilisation des équations de la théorie DLVO permet effectivement à S.K. Dentel d'obtenir une modélisation correcte du potentiel zéta des colloïdes en fonction du pH et de la concentration en ion métal hydrolysé (Dentel 1988 - Dentel et Gosset 1988). Il suppose pour cela que la densité de charge de la couche diffuse  $\sigma_{1,2}$  d'une particule partiellement recouverte par le produit d'hydrolyse du sel

métallique s'exprime simplement comme la somme algébrique des densités de charge des couches diffuses  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  des deux constituants du système pris isolément dans les mêmes conditions de pH et force ionique, et pondérées par leurs contributions respectives à la surface totale:  $\sigma_{1,2}(A_1 + A_2) = \sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2$ . Ce modèle ne comprend aucune hypothèse supplémentaire sur la nature du composé hydrolysé (polycation, précipité...), le mécanisme de dépôt (nucléation, adsorption, précipitation...), le mode de répartition de celui-ci à la surface des colloïdes, mais permet néanmoins de prévoir l'influence de la concentration en solide de la suspension sur l'extension du domaine de coagulation.

Les résultats d'agrégation peuvent également être reliés à la solubilité du sel métallique utilisé comme coagulant. Packham observe ainsi que le pH de précipitation maximale de l'hydroxyde métallique coïncide avec une demande minimale en coagulant indépendamment de la nature des particules en suspension (figure III-6) (Packham 1962a - 1962b - 1965). La rapidité de formation du précipité lui permet alors de suggérer que la déstabilisation est principalement contrôlée par l'hydrolyse du sel métallique: pour Packham, les particules colloïdales en présence sont simplement piégées à l'intérieur de la masse du précipité insoluble.



**Figure III-6:** a- Influence du pH sur la quantité de sulfate d'aluminium nécessaire pour diminuer de moitié la turbidité initiale d'une suspension de 50 ppm de particules ( $D_{t1/2}$ ).

b- Courbes Turbidité - pH d'une suspension de sulfate d'aluminium hydrolysé en l'absence de particules colloïdales. Turbidités mesurées 1 minute après l'addition de 50 ppm (o) et 100 ppm (x) de  $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$  (d'après Packham 1962a - 1962b).

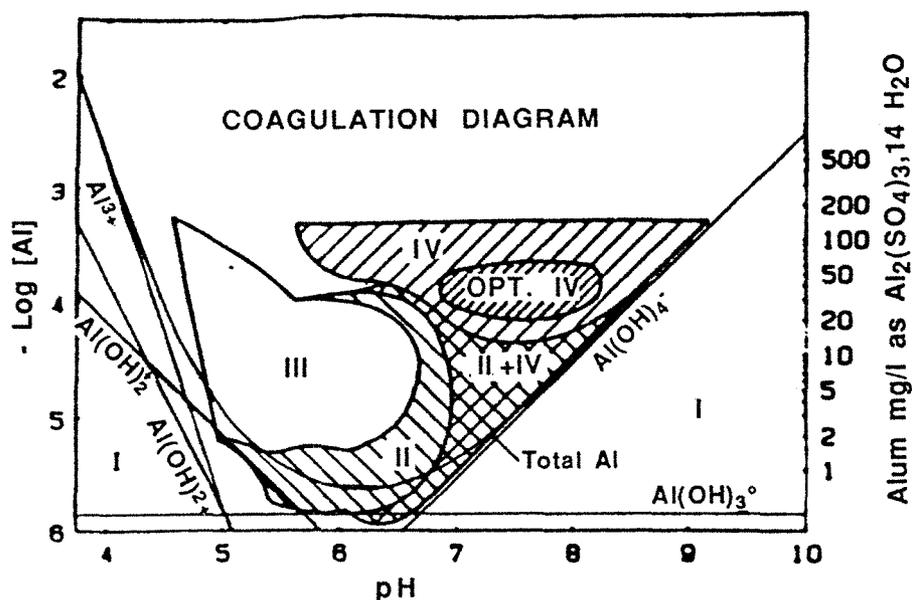
Ce mécanisme d'ennoiement est pourtant en désaccord avec bon nombre de résultats de la littérature. Langelier et Ludwig (Langelier et Ludwig 1949), Kim et al. (Kim, Ludwig et Bishop 1965) montrent par exemple que la quantité de sulfate d'aluminium  $D_{1/2}$  mise en œuvre pour diminuer de moitié la turbidité initiale d'une suspension de colloïdes argileux, dépend en premier lieu de la capacité d'échange cationique de l'argile étudiée. Une relation proportionnelle entre CEC de différentes bentonites et dosages  $D_{1/2}$  correspondants peut ainsi être déduite des valeurs publiées par Kim, et justifie le mécanisme d'échange envisagé par les auteurs précédents pour rendre compte de leurs résultats.

On peut également montrer dans le cas du système silice/sulfate d'aluminium à pH 8.1, que le volume total de silice floculée est toujours supérieur au volume de précipité d'hydroxyde d'aluminium obtenu avec une même concentration en coagulant et en l'absence de particules de silice (Ham et Christman 1969). Pour expliquer ce phénomène particulier, il faut que les fragments d'aluminium hydrolysé impliqués dans la floculation agissent au-delà d'une simple présence physique et forment des liens effectifs avec les particules de la suspension. Une alternative au mécanisme d'ennoiement souvent proposée dans la littérature consiste donc à imaginer le pontage des colloïdes par de petites particules de précipité amorphe (La Mer et Healy 1963 - Stumm et O'Melia 1968 - Ham et Christman 1969). L'examen au microscope électronique à transmission de floes de bentonite (Bersillon 1977) et de dickite (Ishibashi 1980) obtenus en milieu basique respectivement avec un polychlorure d'aluminium basifié (PCBA) ( $\text{OH}/\text{Al} = 2.5$ ) et un sulfate d'aluminium, permet de vérifier l'existence de ponts d'hydroxyde d'aluminium entre les particules d'argile considérées et confirme de fait l'hypothèse précédente.

Plus récemment, l'utilisation des techniques de résonance magnétique nucléaire et de diffusion des rayons X aux petits angles a montré que les produits d'hydrolyse du chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  peuvent être représentés sous la forme de polymères inorganiques de taille et de structure différentes suivant le rapport d'hydrolyse  $r = \text{Al}/\text{OH}$  étudié (Bottero et al. 1980 - 1982). Bottero distingue par conséquent deux mécanismes de type floculation pour rendre compte de l'agrégation de billes de silice par les composés polymériques précédents (Bottero et al. 1990): à pH acide, les espèces aluminiques du coagulant sont identifiées à des polyélectrolytes cationiques de petite taille qui effectuent la neutralisation de la charge négative des colloïdes selon le mécanisme proposé par Gregory (cf. paragraphe III-1-1 - Gregory 1973 - 1975). Notons que les résultats rapportés par Stumm (Stumm et O'Melia 1968) pour le système silice/ $\text{FeCl}_3$  à pH 5 (relation

linéaire entre dosage optimal et concentration en solide, restabilisation de la suspension aux fortes concentrations en coagulant), peuvent être interprétés comme les conséquences d'un tel mode d'agrégation. A pH basique, la proximité du point de charge nulle de l'hydroxyde d'aluminium ainsi que l'hydrolyse plus importante du coagulant, contribuent à former des polymères neutres ou faiblement chargés de grande taille, et la déstabilisation de la silice est alors obtenue par un pontage interparticulaire.

Aucun des modèles d'agrégation exposés ci-dessus ne permet finalement de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux de la littérature et de décrire en toute circonstance la déstabilisation résultant de l'utilisation d'un sel métallique hydrolysable. Les mécanismes d'ennoiement ou de pontage ne peuvent par exemple expliquer l'agrégation de colloïdes en l'absence de précipité d'hydroxyde métallique, alors que la mise en évidence de particules flocculées montrant une valeur de potentiel zéta de -26.6 mV à pH 8.7 (Ishibashi 1980) contredit le modèle de coagulation proposé par Healy. Comme l'illustre la figure III-7, on a donc recours dans la pratique à deux (Bottero et al. 1990 - Amirtharajah et Mills 1982), voire trois (Matijevic et Bleier 1977) mécanismes de déstabilisation pour représenter la totalité du diagramme de stabilité d'un couple solide/sel métallique donné.



**Figure III-7:** Diagramme de stabilité d'une suspension colloïdale quelconque en présence de sulfate d'aluminium: I suspension stable, II déstabilisation par adsorption, III restabilisation, IV ennoiement des particules (D'après Dentel 1988).

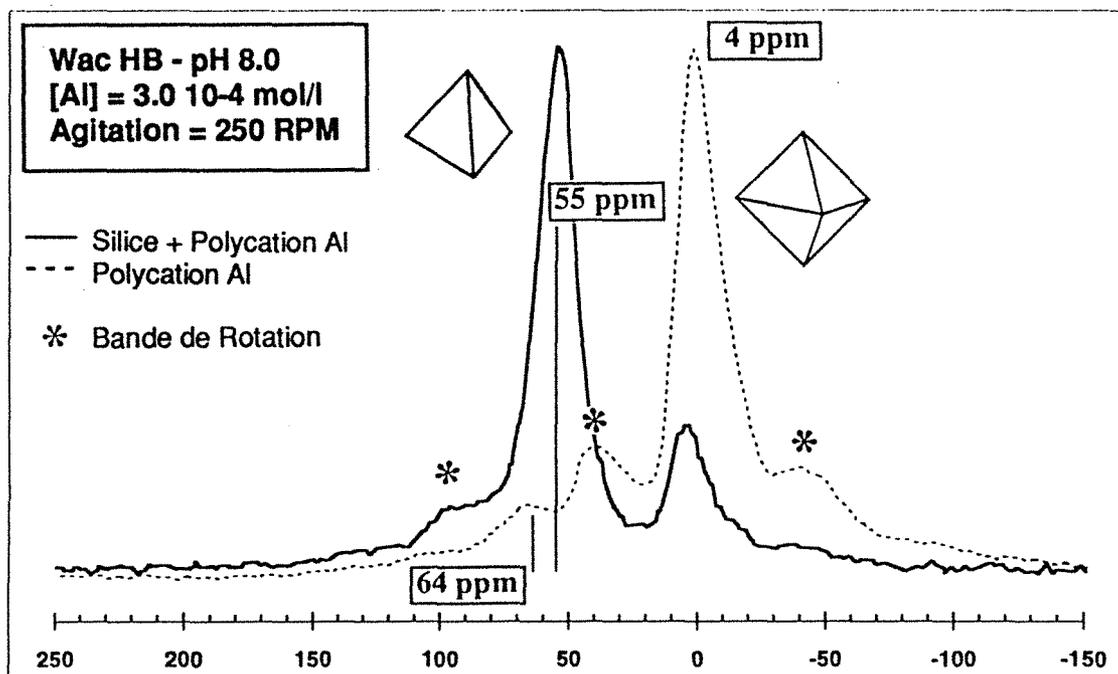
## III-2 NATURE DE LA LIAISON POLYCATION AL - SILICE

L'interaction solide/ion métal hydrolysé est en général décrite de façon sommaire dans la littérature bien qu'elle permette, dans la plupart des cas, d'identifier le mécanisme d'agrégation à l'œuvre dans le système considéré. Pour comprendre le mode de déstabilisation du Ludox HS par le Wac HB, il nous faut donc en premier lieu préciser le statut de l'aluminium à la surface des particules de silice. La RMN étudie l'environnement chimique local d'un noyau déterminé et contribue ainsi à définir la nature de la relation floculant/particule colloïdale.

### III-2-1 RMN DES SÉDIMENTS LYOPHILISÉS

#### III-2-1-1 RMN MAS de $^{27}\text{Al}$

La figure III-8 présente les spectres obtenus en RMN de  $^{27}\text{Al}$  à l'état solide du Wac HB hydrolysé à pH 8.0 et lyophilisé ( $[\text{Al}] = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ), et de la silice floculée avec cette même concentration en aluminium, au même pH et pour une séquence d'agitation 250/60.



**Figure III-8:** Comparaison des spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  du Wac HB hydrolysé et de la silice floculée dans les mêmes conditions de pH, agitation et concentration en aluminium.

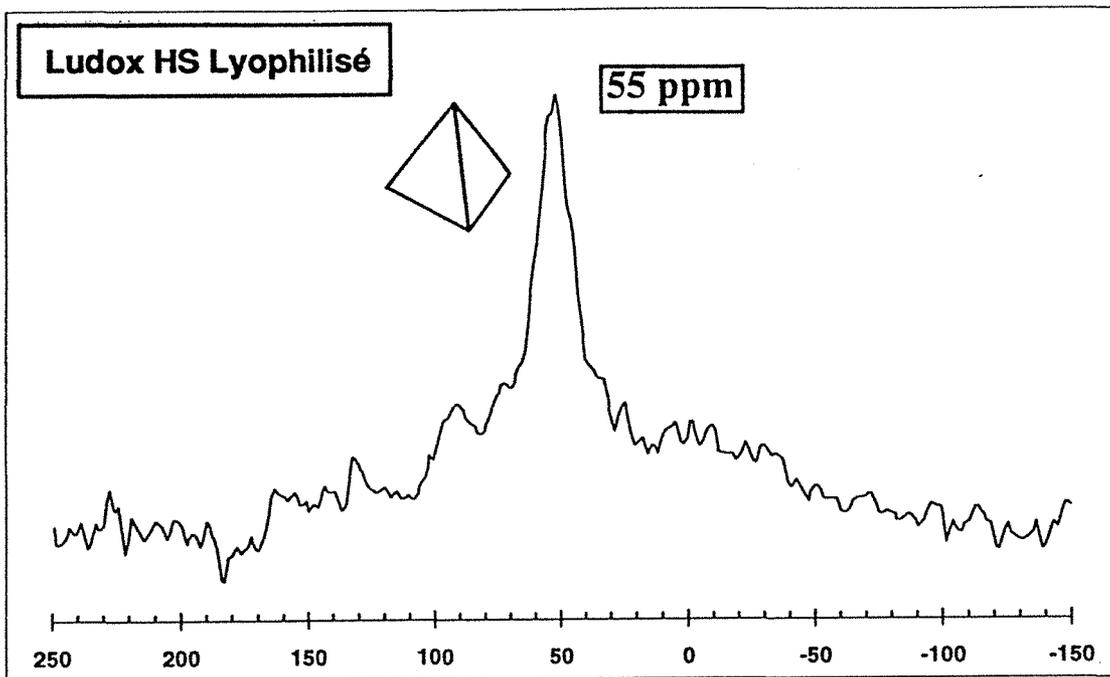
Les précipités d'hydroxyde d'aluminium montrent la présence de deux raies de résonance:

- un premier pic situé à 4 ppm du signal de l'ion monomérique  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  pris comme référence, est attribué à un ion aluminium en coordinence octaédrique,
- un second pic dont le déplacement chimique mal défini par la présence d'une des bandes de rotation du signal précédent, est voisin de 63 ppm et caractérise l'aluminium en coordinence tétraédrique dans l'espèce polymérique  $\text{Al}_{12}^{\text{VI}}(\text{OH})_{24}\text{Al}^{\text{IV}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  (Bottero et al. 1980).

Comme le spectre est obtenu dans les conditions de rotation à l'angle magique, les surfaces des différentes raies sont directement proportionnelles à l'abondance des espèces distinguées. Cependant, la présence de bandes de rotation et la légère dissymétrie des pics affectent ici l'évaluation des contributions respectives des résonances d'aluminium octaédrique et tétraédrique. Le rapport des deux aires correspondant aux pics de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , calculé par découpage, est approximativement égal à 10. Cette valeur proche de 12 indique alors que la concentration en polycation  $\text{Al}_{13}$  dans le précipité de Wac HB est importante et corrobore les résultats obtenus en RMN de  $^{27}\text{Al}$  à l'état liquide par M. Crozet sur la nature des espèces aluminiques au sein de solutions de Wac HB partiellement diluées (Crozet 1991).

Les floccs de silice montrent également deux raies de résonance situées respectivement à 4 et 55 ppm de l'origine des fréquences. La position d'un pic est influencée en particulier par la coordinence de l'élément considéré et par la nature de ses seconds plus proches voisins. D'après les données publiées dans la littérature, une valeur de déplacement chimique de 55 ppm est caractéristique d'un aluminium en coordinence tétraédrique ayant une organisation similaire à celle observée dans les zéolites et les gels aluminosilicatés (Müller et al. 1986 - Couty et al. 1987 - Yokoyama et al. 1991 - Fitzgerald et al. 1992). La résonance à 55 ppm montre par conséquent la proximité de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans l'environnement de l'aluminium considéré.

La présence de silicium dans la seconde sphère de coordination de certains atomes d'aluminium ne doit a priori pas surprendre puisque l'analyse chimique par Fluorescence X a révélé l'existence d'une petite quantité d'aluminium dans le Ludox HS (0.03g/100g de  $\text{SiO}_2$ ). Celle-ci se vérifie sur le spectre RMN du Ludox lyophilisé où l'on retrouve la raie de résonance à 55 ppm décrite précédemment (Fig. III-9).



**Figure III-9:** Spectre RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  du Ludox HS 40 lyophilisé.

Le spectre RMN de la silice floculée se résume-t-il alors à la simple superposition des signaux obtenus pour le Wac HB et le Ludox HS. Dans ce cas, la raie de résonance de l'aluminium octaédrique devrait être majoritaire car la quantité d'aluminium rajoutée sous forme de floculant est approximativement 50 fois supérieure à celle contenue dans le Ludox HS. L'importance du pic à 55 ppm ne peut donc s'expliquer que par l'existence d'aluminium tétraédrique formé lors de la déstabilisation de la silice par le Wac HB.

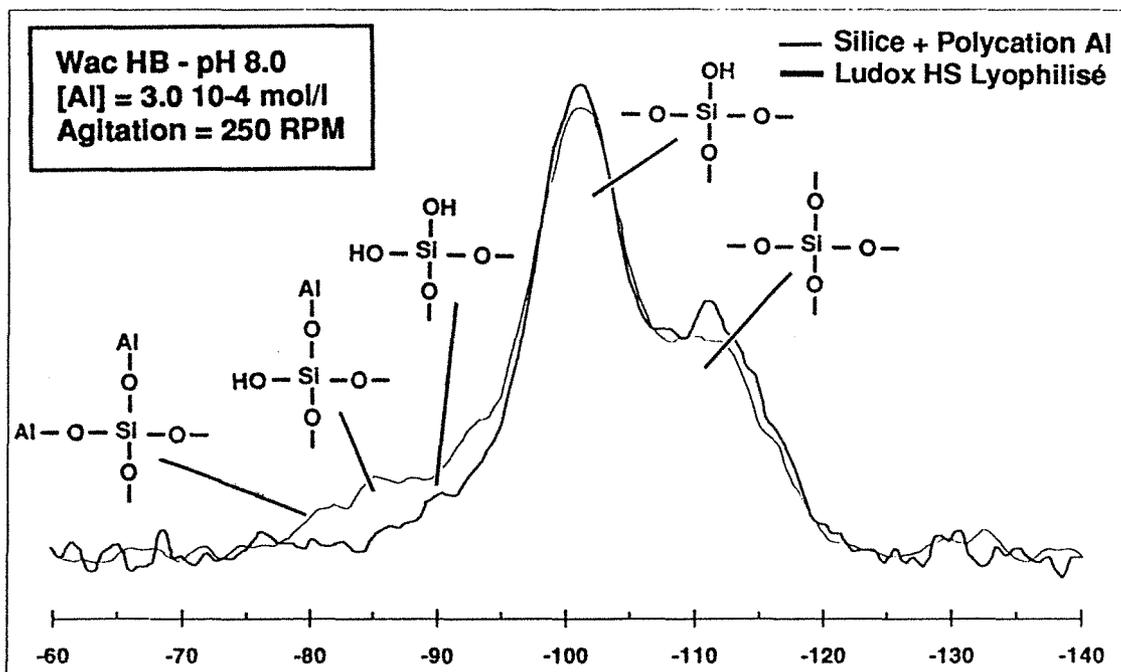
La comparaison des intensités des résonances à 4 et 55 ppm montre également que cette transformation affecte la plupart des polycations  $\text{Al}_{13}$  du floculant. On remarque de plus que la raie relative à l'aluminium octaédrique reste centrée sur 4 ppm en présence de silice, ce qui indique que les octaèdres correspondants n'ont pas été déformés lors de la floculation. On peut donc supposer que le signal à 4 ppm rend compte des polymères  $\text{Al}_{13}$  qui n'ont pas réagi avec la surface de la silice. La résonance à 63 ppm qui attesterait de l'hypothèse précédente n'est pas détectée sur la figure III-8 car le champ radiofréquence (78.2 MHz) et la vitesse de rotation (3 KHz) utilisés limitent la résolution des pics.

### III-2-1-2 RMN en polarisation croisée de $^{29}\text{Si}$

L'examen des spectres RMN en polarisation croisée du  $^{29}\text{Si}$  à l'état solide du Ludox HS lyophilisé et de la silice floculée dans les mêmes conditions de pH, agitation et concentration en Al explicitées dans le paragraphe précédent, confirme la réaction de surface Al - Si (figure III-10). Différentes raies de résonance sont distinguées:

- un premier ensemble constitué de deux pics obtenus respectivement à -101 et -112 ppm de l'origine des fréquences définie par le signal du Tétraméthylsilane (TMS), coïncide sur les deux spectres en position et en intensité relative.

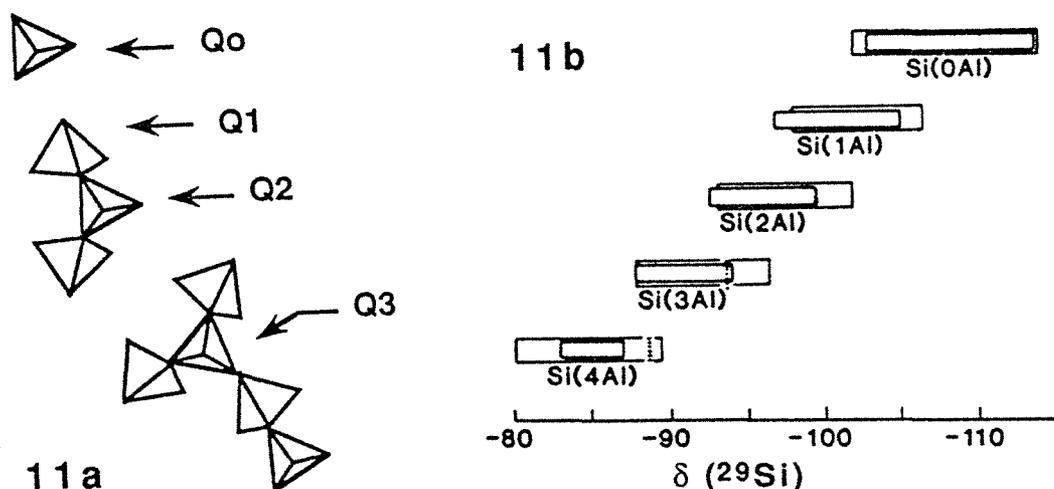
- un deuxième domaine de signaux compris entre -80 ppm et -90 ppm, montre une résonance à -90 ppm pour le Ludox HS et des pics d'intensité accrue à -82, -86 et -88 ppm pour la silice floculée à l'aide de Wac HB.



**Figure III-10:** Comparaison des spectres RMN en polarisation croisée de  $^{29}\text{Si}$  du Ludox HS lyophilisé et de la silice floculée en présence de Wac HB à pH 8.0.

L'interprétation de ces différents déplacements chimiques n'est pas immédiate. Pour le noyau  $^{29}\text{Si}$ , la position de la raie de résonance est tout d'abord déterminée par le degré de condensation du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . La nomenclature habituellement utilisée pour les différents environnements du silicium comprend  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$ , l'indice explicitant le nombre de seconds voisins du tétraèdre

considéré (Fyfe 1983). Ainsi, Q2 fait référence à une unité  $\text{SiO}_4$  contenue dans une chaîne, Q3 à un tétraèdre situé au point de ramification de cette chaîne... etc (fig. III-11a). Pour un aluminosilicate, la valeur du déplacement chimique tient également compte de l'éventuelle présence d'un ou plusieurs Al dans la sphère de seconde coordination du silicium: pour une même unité structurale, l'augmentation progressive du degré de substitution de Si par Al s'accompagne d'une incrémentation de 5 ppm de la valeur correspondante du déplacement chimique (Lipmaa et al. 1981). Cette situation est illustrée figure III-11b sur laquelle sont reportées les différentes positions des raies de résonance observées dans la littérature pour l'unité structurale Q4. Enfin, Lipmaa (Lipmaa et al. 1986) note qu'une variation de l'angle Si-O-Tétraèdre induit une modification supplémentaire du déplacement chimique proche de -0.6 ppm par degré.



**Figure III-11:** a- Présentation de la nomenclature des environnements du silicium.

b- Domaines de résonance de  $^{29}\text{Si}$  dans l'unité structurale Q4 en présence d'aluminium (d'après Fyfe 1983).

On comprend alors que l'attribution d'une résonance à une unité structurale donnée est sujette à caution. Pour le Ludox HS, la bibliographie sur les silices (Ligner et al. 1990) permet d'identifier les pics à -90, -101 et -112 ppm comme correspondant aux silanols géminaux (Q2), silanols simples (Q3) et ponts siloxanes (Q4) de la surface. Les raies additionnelles à -88, -86 et -82 ppm observées sur le spectre de la silice floculée témoignent d'une incorporation partielle de la silice par l'aluminium et peuvent être attribuées respectivement à des sites Q2(1Al) et Q2(2Al) (Fitzgerald 1992).

L'étude des espèces présentes à la surface de la silice en RMN/PC de  $^{29}\text{Si}$  confirme donc les résultats obtenus dans le paragraphe précédent: au cours de la floculation, une partie de l'aluminium s'incorpore au réseau de la silice pour former des sites aluminosilicates à la surface de celui-ci.

### III-2-2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA FLOCCULATION SUR LA REACTION AL - SI

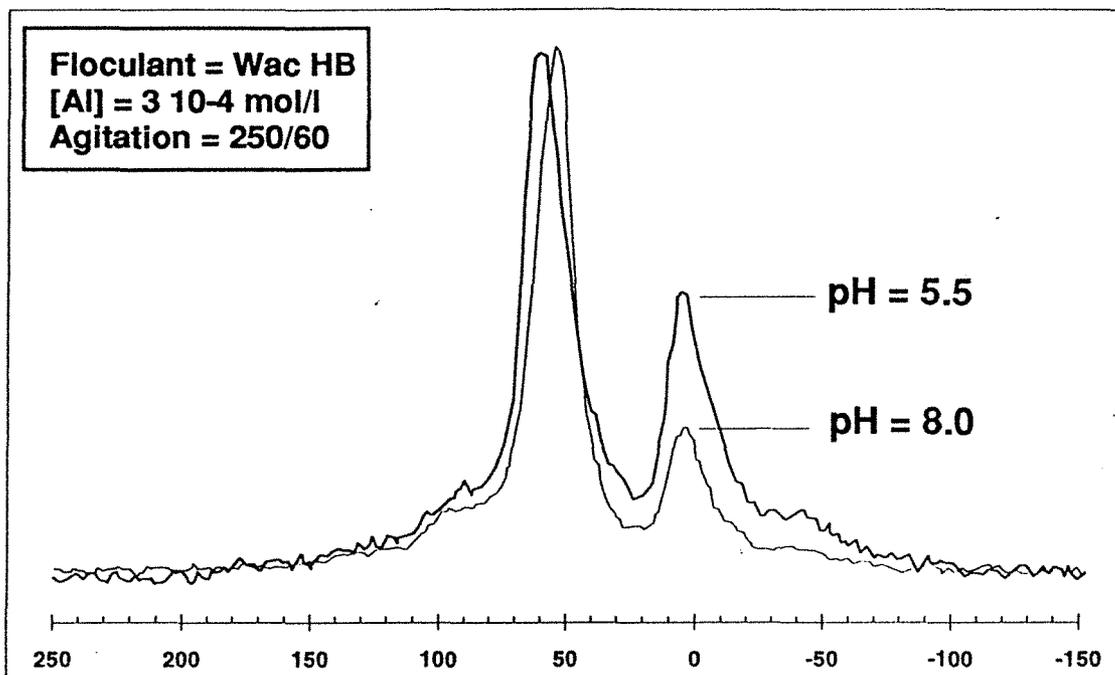
#### III-2-2-1 pH de la suspension

La valeur du pH influence d'une part la charge des particules de silice en suspension, et d'autre part la taille et la valence des polycations aluminiques résultant de l'hydrolyse du flocculant (Axelos 1984 - Bottero et al.1982 - Bottero et al.1987 - Furrer et al. 1992).

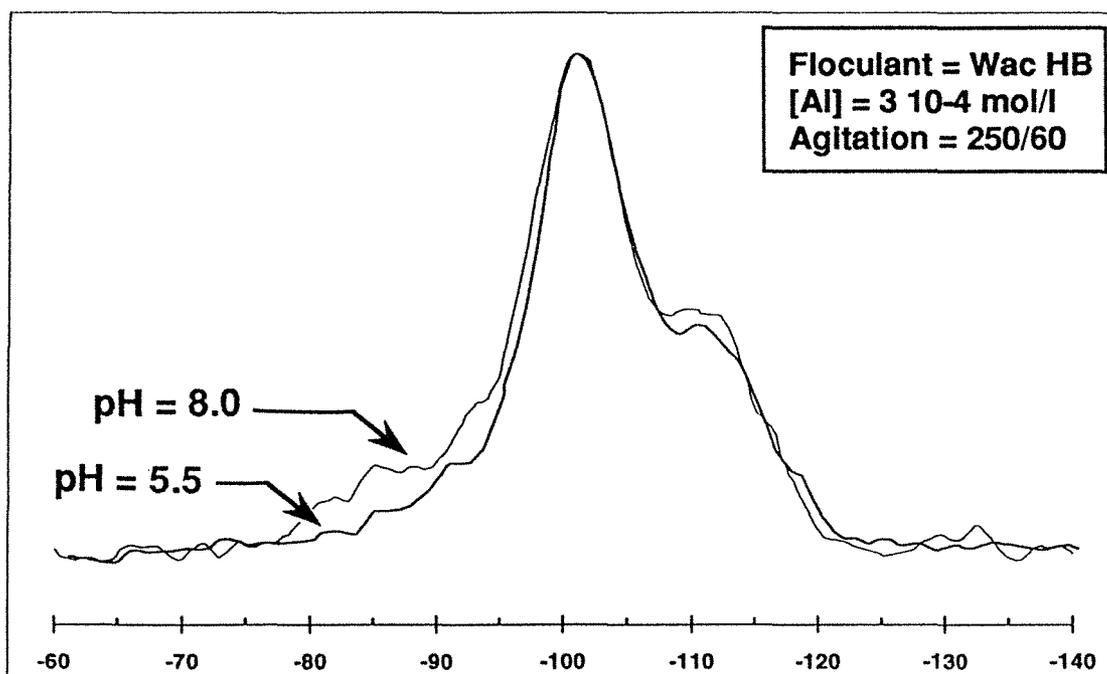
La figure III-12 présente les spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  à l'état solide de la silice flocculée à l'aide de Wac HB pour des valeurs de pH égales à 5.5 et 8.0 et dans des conditions de concentration en flocculant et d'agitation identiques ( $[\text{Al}] = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l et séquence 250/60). Les deux raies de résonance d'aluminium octaédrique à 4 ppm et d'aluminium tétraédrique à 55 ppm distinguées précédemment pour les floccs de silice formés à pH 8.0, se retrouvent également sur le spectre caractérisant la floculation effectuée à pH 5.5. On note cependant un léger décalage en fréquence du pic  $\text{Al}^{\text{IV}}$  de l'ordre de 1.5 ppm vers les plus hautes fréquences. La réaction responsable de la formation de sites  $\text{Al}^{\text{IV}}$  à la surface des colloïdes de silice se produit par conséquent aux deux pHs étudiés. La superposition des deux spectres, normalisés par rapport au pic d'aluminium tétraédrique, fait apparaître un accroissement de la quantité d'aluminium octaédrique à pH 5.5, ce qui indique une diminution de la réactivité du couple (polycation Al, silice) à pH acide.

La RMN de  $^{29}\text{Si}$  confirme cette tendance: la figure III-13 montre en effet une augmentation à pH 8.0 de l'intensité des bandes de résonance comprises entre -80 et -95 ppm qui sont caractéristiques de la présence d'atomes d'aluminium dans la seconde sphère de coordination du silicium.

En conclusion, la floculation de la silice par le Wac HB s'accompagne, dans le domaine de pH étudié, de la formation de sites aluminosilicatés dont la quantité augmente avec le pH de la suspension.



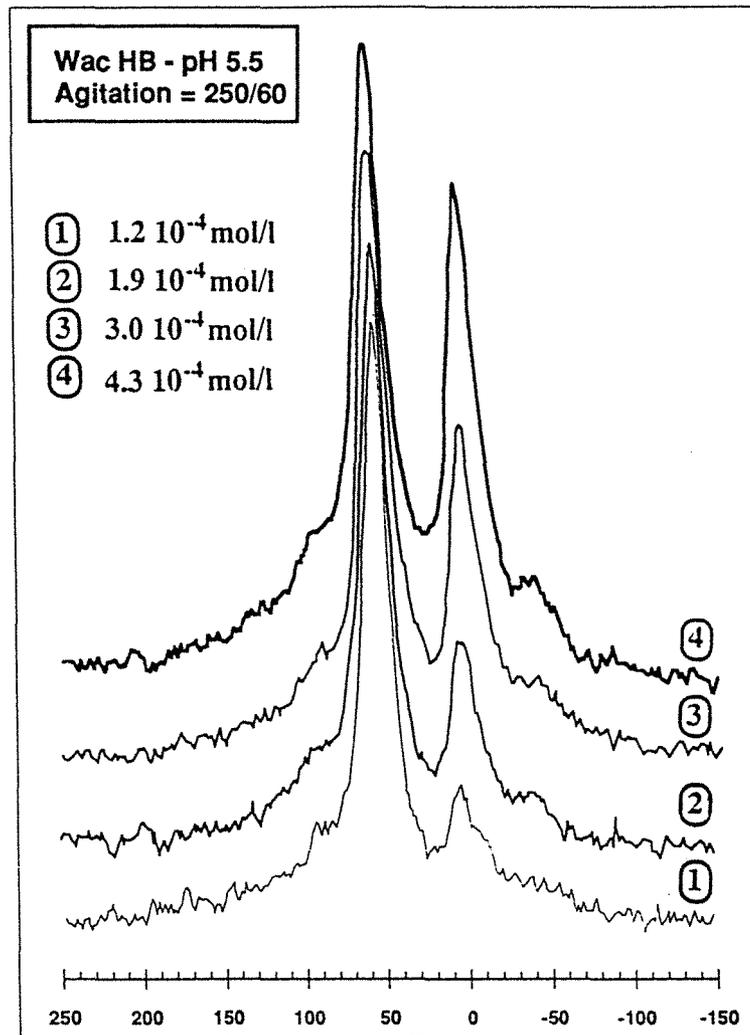
**Figure III-12:** Influence du pH de flocculation sur la position et l'intensité relative des pics octaédrique et tétraédrique des spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  d'agrégats de silice/Wac HB obtenus avec la même concentration en aluminium.



**Figure III-13:** Spectres RMN en polarisation croisée de  $^{29}\text{Si}$  de floes de silice obtenus à pH 5.5 et pH 8.0 en utilisant la même concentration en Wac HB.

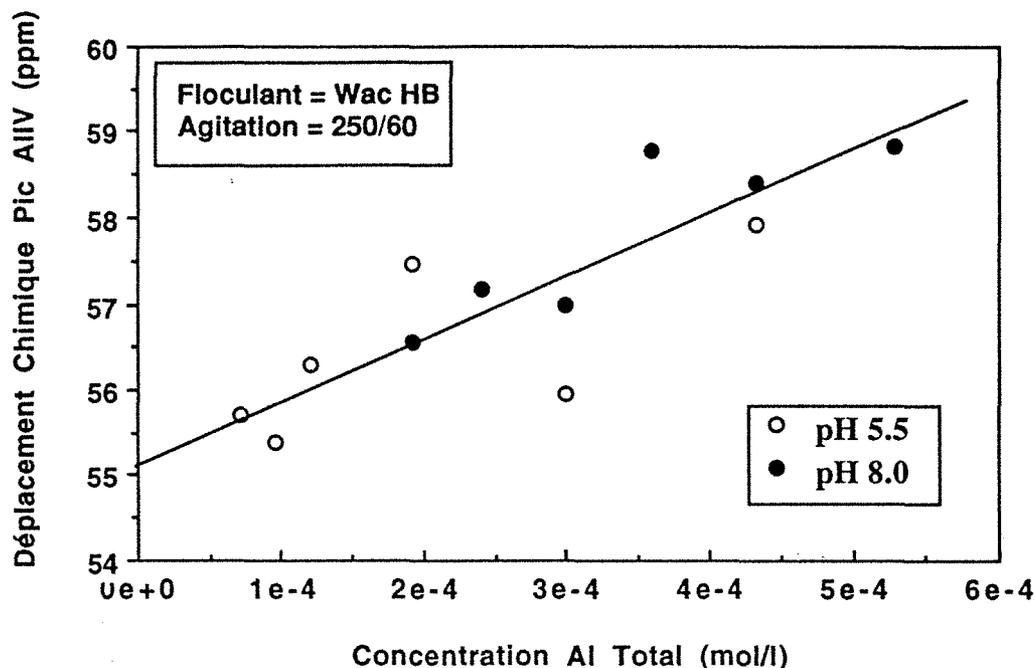
### III-2-2-2 Concentration en flocculant

L'incidence du dosage en flocculant sur la réaction de surface silice - aluminium se limite naturellement aux concentrations en Al donnant lieu à la formation de sédiments. La figure III-14 montre les spectres RMN/MAS de  $^{27}\text{Al}$  du Ludox HS flocculé à différentes concentrations de Wac HB pour un pH égal à 5.5 et une séquence d'agitation 250/60. Le nombre d'accumulation est le même pour chaque spectre ce qui permet de comparer les intensités des différents pics distingués. De plus, les spectres sont représentés à taille du pic d'aluminium tétraédrique constante.



**Figure III-14:** Influence de la concentration en aluminium sur la position et l'intensité relatives des raies Al<sup>IV</sup> et Al<sup>VI</sup> des spectres RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  d'agrégats de silice/Wac HB formés dans les mêmes conditions de pH et d'agitation.

Lorsque la concentration en flocculant augmente, on note tout d'abord la croissance importante de la raie de résonance à 4 ppm jusqu'à obtenir des tailles équivalentes pour les pics  $Al^{IV}$  et  $Al^{VI}$ . Plus discrète est la modification simultanée de la position du pic de l'aluminium tétraédrique qui se déplace vers les fréquences plus élevées. Pour préciser ce phénomène, on a reporté les différents déplacements chimiques observés en fonction des concentrations en aluminium utilisées. La figure III-15 montre alors une relation à peu près linéaire entre la position du pic  $Al^{IV}$  et l'ajout du flocculant.



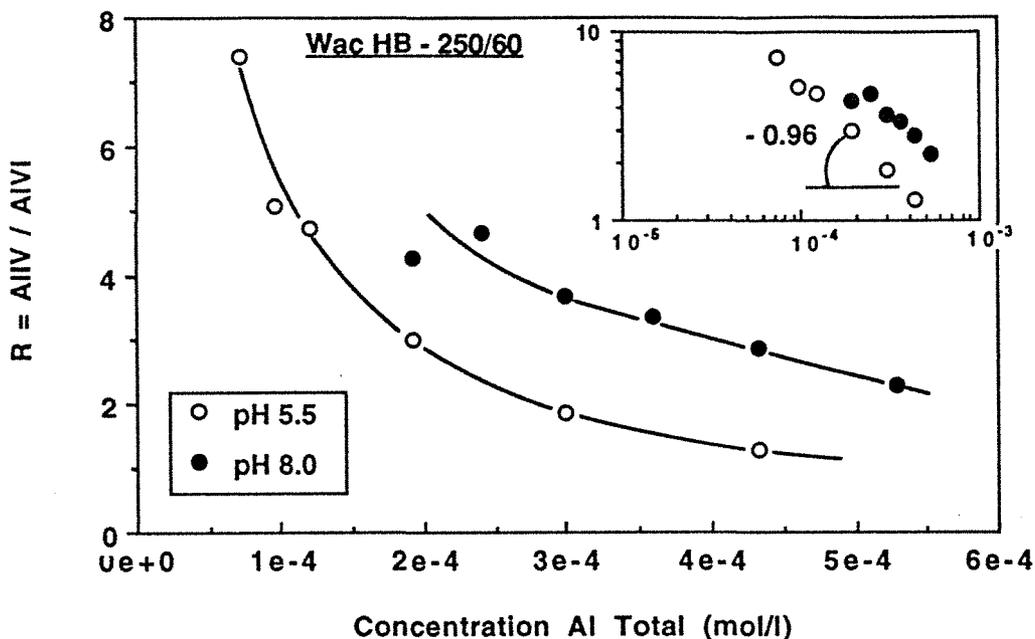
**Figure III-15:** Evolution de la position de la raie de résonance  $Al^{IV}$  en fonction de la concentration en aluminium (séquence d'agitation 250/60).

Cette relation s'explique en fait aisément si l'on prend en compte dans la résonance de l'aluminium tétraédrique, la contribution du pic à 63 ppm caractéristique de l' $Al_{13}$  contenu dans le Wac HB (cf. figure III-8). Bien qu'il soit ici masqué par la résonance des sites aluminosilicates, sa croissance, conjointe de celle de l'aluminium octaédrique, se manifeste par le décalage en fréquence observé avec l'augmentation de la concentration en flocculant.

Tout ceci indique que la proportion d'aluminium polymérique qui se transforme au contact de la silice diminue avec la concentration en Al. Les spectres RMN n'ont pas été décomposés en leurs composants individuels d'autant que la présence des bandes de rotation complique les différents signaux. L'évolution de la réaction polycondensation Al - silice a donc été simplement évaluée par le rapport des

hauteurs des pics  $Al^{IV}$  et  $Al^{VI}$ . L'intensité de la résonance à 63 ppm peut être négligée puisque  $Al^{VI}/Al^{IV}(63 \text{ ppm}) \sim 12$  et que l'on obtient des rapports  $Al^{IV}/Al^{VI}$  supérieurs à 1 dans le domaine des concentrations en Al étudiées.

La quantification adoptée fait alors apparaître à pH 5.5 et à pH 8.0 une décroissance à peu près exponentielle du rapport  $Al^{IV}/Al^{VI}$  avec la concentration en Al (Figure III-16). Ce résultat est confirmé dans l'encadré de cette figure où les mesures reportées dans un diagramme Log-Log donnent deux droites de pente voisine de -1 (-0.96 à pH 5.5 et - 0.87 à pH 8.0). Au cours de l'agrégation de la silice, la partition de l'aluminium du flocculant entre sites aluminosilicates et sites octaédriques n'est donc pas quelconque et obéit à la relation:  $Al^{IV}/Al^{VI} \propto 1/(Al^{IV} + Al^{VI})$ .



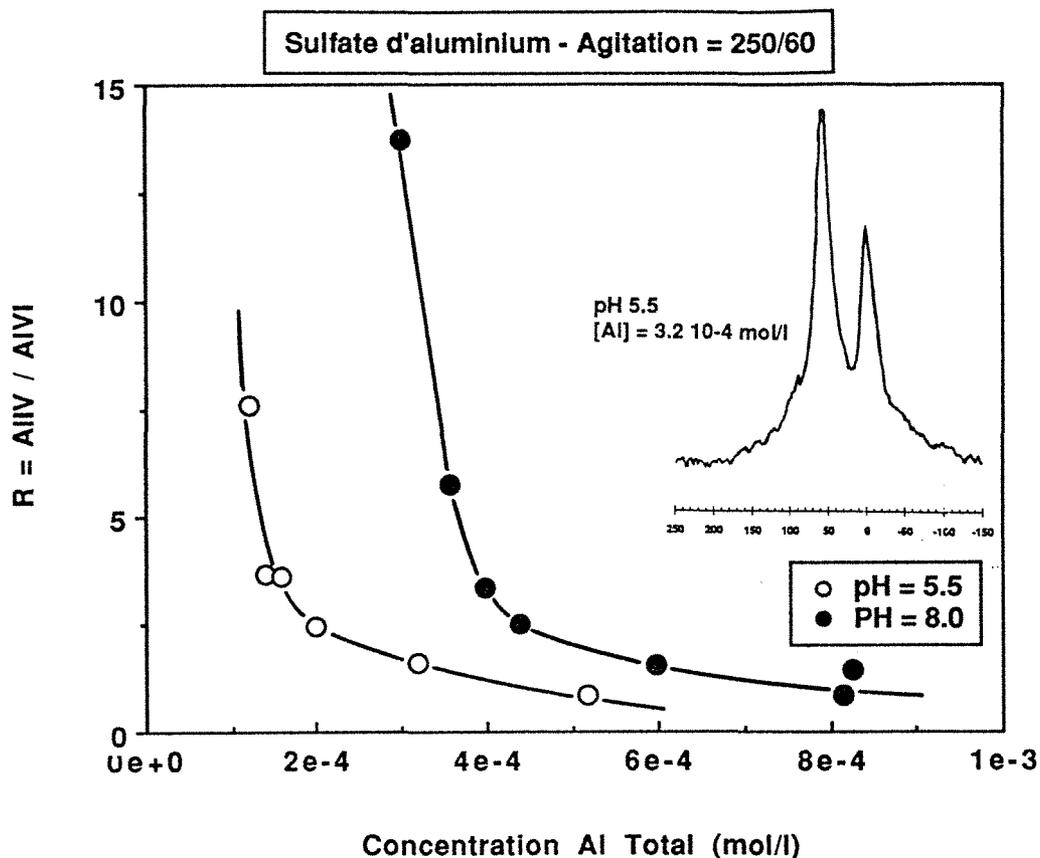
**Figure III-16:** Comparaison des courbes d'évolution du rapport  $R = Al^{IV}/Al^{VI}$  en fonction de la concentration en flocculant à pH 5.5 et pH 8.0 (séquence d'agitation 250/60). L'encadré montre la représentation log-log de ces courbes.

### III-2-2-3 Chimie du flocculant

Des conclusions en tout point similaires sont obtenues en utilisant comme flocculant le sulfate d'aluminium ou les PCBA de rapport d'hydrolyse  $r = OH/Al$  respectivement de 2 et 2.5. La figure III-17 montre par exemple le spectre RMN de  $^{27}Al$  d'un sédiment obtenu en flocculant le Ludox à pH 5.5 avec une concentration en sulfate d'aluminium de  $3.2 \times 10^{-4}$  mol/l et une procédure de mélange 250/60,

ainsi que l'évolution du rapport  $Al^{IV}/Al^{VI}$  en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le système aux deux pHs de l'étude.

On constate que l'espèce polymérique formée lors de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium réagit également avec la silice pour donner des sites aluminosilicates caractérisés par la résonance à 55 ppm et que le rapport  $Al^{IV}/Al^{VI}$  correspondant décroît à peu près exponentiellement avec la concentration en aluminium. Les mêmes observations peuvent être répétées pour les PCBA.



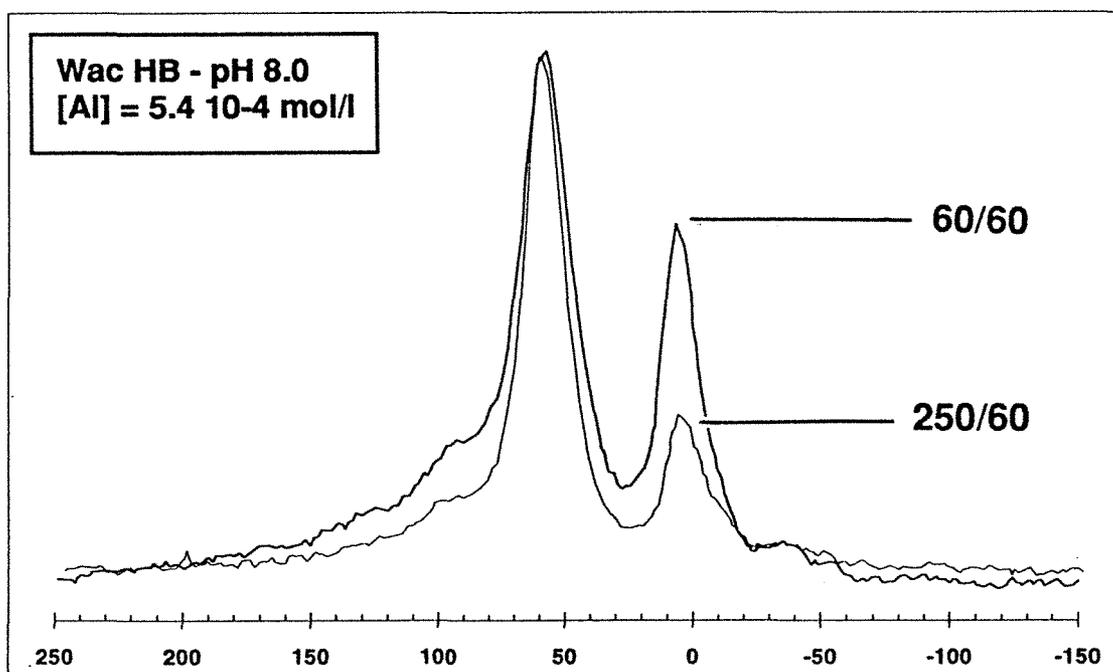
**Figure III-17:** Courbes d'évolution du rapport  $R = Al^{IV}/Al^{VI}$  avec la concentration en flocculant pour des agrégats de silice/sulfate d'Al. L'encadré donne un exemple typique de spectre RMN MAS de  $^{27}Al$  obtenu avec ces agrégats.

La structure du site formé par l'insertion d'aluminium à la surface de la silice et l'allure globale de la courbe représentant le rapport  $Al^{IV}/Al^{VI}$  en fonction de la concentration en Al ne dépendent donc pas de la nature du flocculant. Celle-ci se manifeste par contre, à l'instar du pH, sur la position relative de la courbe précédente (cf. figure III-17).

### III-2-2-4 Agitation de la suspension

La vitesse d'agitation de la suspension influence non seulement les fréquences de collisions colloïde-colloïde et colloïde-polycation Al mais aussi indirectement la taille de l'espèce floculante. On peut en effet supposer que l'hydrolyse de l'aluminium se poursuit jusqu'à la mise en contact du polymère Al avec la particule de silice, une énergie de mélange faible favorisant par conséquent la formation de polymères ou d'agrégats de polymères de taille importante. Il faut donc s'attendre à faire varier les proportions relatives d'aluminium tétraédrique et d'aluminium octaédrique lorsque l'on modifie les conditions hydrodynamiques au sein du réacteur.

L'examen des spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  des floccs de silice obtenus avec des séquences d'agitation de 250/60 et 60/60 dans les mêmes conditions de pH et concentration en aluminium (pH = 8.0 et  $[\text{Al}] = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) confirme l'hypothèse précédente: pour la concentration en Al utilisée, la quantité d'aluminium octaédrique augmente avec la diminution de la vitesse d'agitation (figure III-18).



**Figure III-18:** Influence des conditions d'agitation sur le spectre RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  d'agrégats de silice/Wac HB obtenus à pH 8.0 en utilisant la même concentration en aluminium.

Cette observation peut d'ailleurs être étendue à tout le domaine de concentrations étudié comme le montrent les figures III-19a et III-19b: la courbe représentant le rapport  $R = A^{IV}/A^{VI}$  en fonction de la concentration en Al se trouve translaturée dans son ensemble vers les plus faibles valeurs de R et [Al] lorsque l'énergie de mélange diminue pour les deux pHs étudiés, ce qui signifie que la fraction de flocculant ayant réagi avec la surface de la silice décroît avec la diminution de la vitesse d'agitation initiale de la suspension.

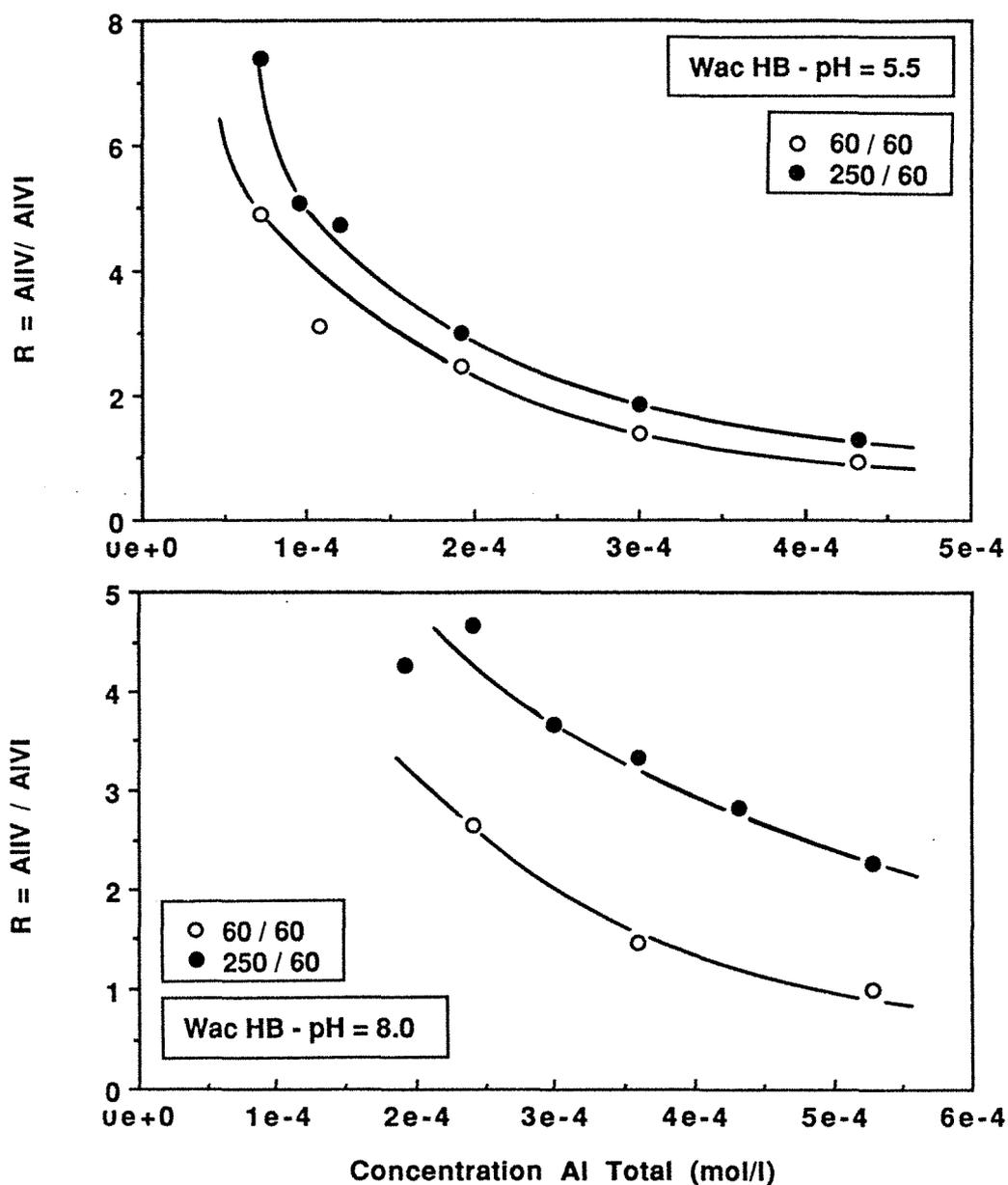


Figure III-19: Influence du pH et de l'agitation sur les courbes d'évolution du rapport  $A^{IV}/A^{VI}$  en fonction de la concentration en aluminium. a- pH = 5.5; b- pH = 8.0

### III-2-2-5 Conclusion

En conclusion, les différents paramètres hydrodynamiques et chimiques de la floculation n'influencent, pour une concentration en aluminium donnée, que la quantité relative de floculant formant des sites aluminosilicates au contact de la silice. Cette proportion mesurée par le rapport  $R = Al^{IV}/Al^{VI}$  augmente avec le pH et la vitesse d'agitation et diminue avec l'augmentation du dosage en floculant. Par contre, la loi d'évolution de R en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le système semble être indépendante des différents paramètres de la floculation.

## III-3 DISCUSSION

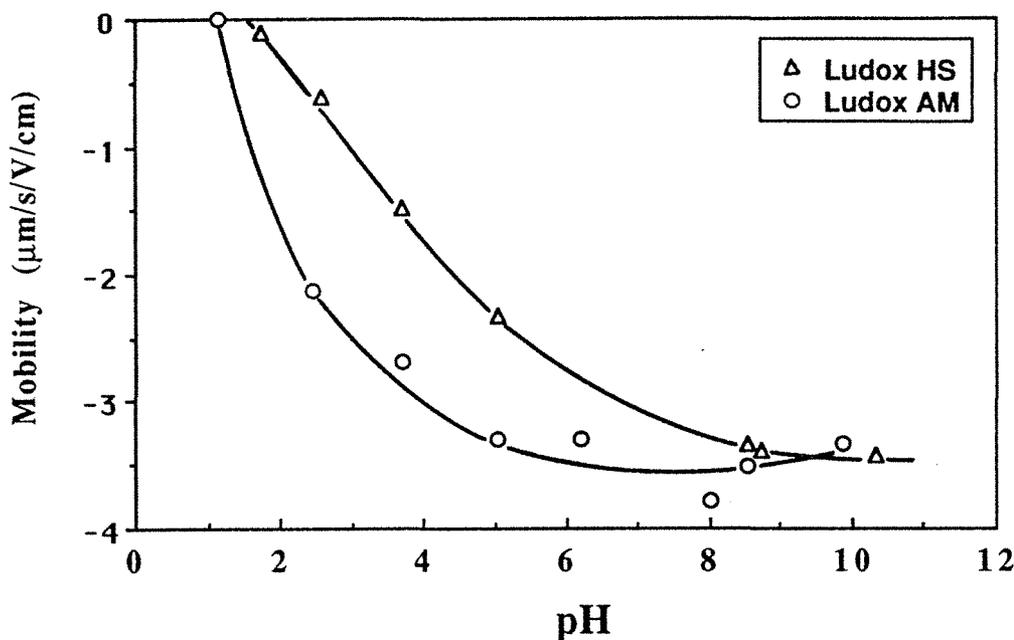
### III-3-1 RESULTATS DE LA LITTERATURE SUR LA REACTIVITE SILICE - ALUMINIUM

#### III-3-1-1 Nature du site aluminosilicate

L'étude en spectrométrie RMN des sédiments de Ludox floculé par le WAC HB a mis en évidence la réactivité particulière de la silice vis à vis de l'aluminium. Cependant, de nombreux autres exemples de la littérature témoignent aussi de cette affinité. Le taux de cristallisation de la gibbsite selon le procédé Bayer est par exemple fortement inhibé par l'ajout d'acide silicique (Adu-Wusu et Wilcox 1990). Inversement, le dépôt d'aluminium sur des polymères d'acide silicique ralentit dans un premier temps leur croissance lorsque ceux-ci sont mis en présence de monomères, mais l'accélère par la suite (Yokoyama et al. 1991). Dans ce cas particulier, les auteurs ont montré que l'aluminium est associé à l'acide polysilicique sous la forme de sites tétraédriques donnant lieu à une résonance mal définie à 53 ppm en RMN de  $^{27}Al$  à l'état liquide. L'incorporation d'anions tétraédriques  $[AlO_4]^{5-}$  dans le polymère d'acide silicique s'accompagne d'un déficit de charge et le phénomène retardateur correspondrait selon ces auteurs, à la formation de ces sites aluminosilicates chargés négativement qui empêcheraient les liaisons polymères - polymères lors de la croissance de l'acide silicique.

Le même phénomène permet d'expliquer la stabilité en pH acide du Ludox AM, sol de silice modifié par l'ajout d'une petite quantité d'aluminate de sodium. Il est ainsi beaucoup plus difficile d'obtenir un gel avec le Ludox AM qu'avec le Ludox HS pour lequel le temps de gélification est approximativement 100 fois inférieur à pH 5 pour une normalité de 0.1 en NaCl (Iler 1976). La mesure des

mobilités électrophorétiques des deux silices précédentes confirme la présence d'un excès de charge négative en surface du Ludox AM entre pH 2 et pH 6, alors que la silice non modifiée consiste essentiellement en groupes silanols neutres dans ce domaine de pH (figure III-20) (Allen et Matijevic 1969). Les possibilités de formation de liaisons hydrogène avec la surface du Ludox AM sont donc plus limitées ce qui rend difficile l'adsorption des composés organiques polaires ou de protéines telle que l'albumine (Iler 1976). Cette différence d'état de surface pourrait en particulier expliquer que l'aluminium soit inhibiteur de la nocivité pulmonaire du quartz (Quinot 1979).



**Figure III-20:** Comparaison des courbes mobilité électrophorétique-pH obtenues pour le Ludox HS et le Ludox AM dans les mêmes conditions de force ionique (d'après Allen et Matijevic 1969).

La formation d'anions aluminosilicates tétracoordonnés a également été reconnue dans les gels de silice-alumine par les chercheurs étudiant les catalyseurs de cracking. Pour une teneur en alumine inférieure à 25%, Cloos et Fripiat montrent que l'activité catalytique du gel se corrèle linéairement à la quantité d'aluminium tétraédrique (Cloos et al. 1969), elle-même directement proportionnelle à la capacité d'échange cationique du gel, qui retient une mole d'ion ammonium par mole d'aluminium après échange avec  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à pH 5.0 et séchage à 100 °C (Milliken et al. 1950). Le même résultat peut être obtenu en utilisant d'autres cations mais le gel perd ses propriétés catalytiques lorsqu'il est échangé avec  $\text{H}^+$ : la mesure du contenu en eau avec l'augmentation de la teneur en alumine donne 1.5 mole  $\text{H}_2\text{O}$  pour chaque mole d'Al ce qui correspond à 3 OH par aluminium. Cela signifie que l'alumine du gel s'est transformée en hydrargillite

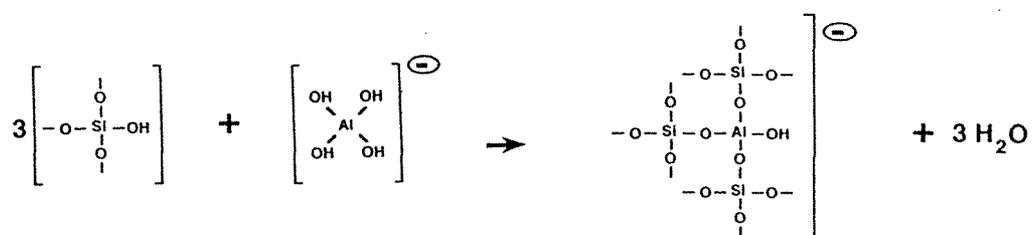
ou bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  lors de l'acidification et que la forme tétracoordonnée de l'Al du site aluminosilicate n'est plus stable pour des valeurs de pH très acides ( $\text{pH} < 3$ ) (Milliken et al. 1950).

Une caractérisation plus complète du site  $\text{Al}^{\text{IV}}$  peut être obtenue en RMN de  $^{27}\text{Al}$ : Fitzgerald montre en effet que le découplage de protons ne permet pas d'affiner le pic d'aluminium tétraédrique à 55 ppm, ce qui indique que les atomes d'aluminium ne sont pas couplés de manière appréciable aux protons voisins (Fitzgerald et al. 1992). De même, W. Stone observe la disparition de cette résonance particulière en polarisation croisée de l'aluminium par le proton ce qui semble également confirmer l'absence d'une éventuelle liaison  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$  dans le site aluminosilicate (Stone et al. 1993).

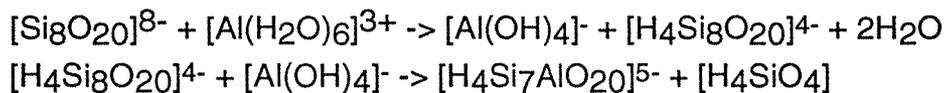
Il semble donc que l'association aluminium-silice décrite dans les exemples précédents s'apparente aux sites aluminosilicates que l'on rencontre dans les composés minéralogiques naturels tels que les feldspaths, les zéolites ou les argiles à défaut de charge tétraédrique. Dans cette situation, l'ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  participe à l'édification d'anions tétraédriques  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  en lieu et place du silicium; la charge négative ainsi induite est compensée par la présence d'un ion positif à proximité immédiate du point de substitution.

### III-3-1-2 Mécanisme de formation du site silicoaluminate

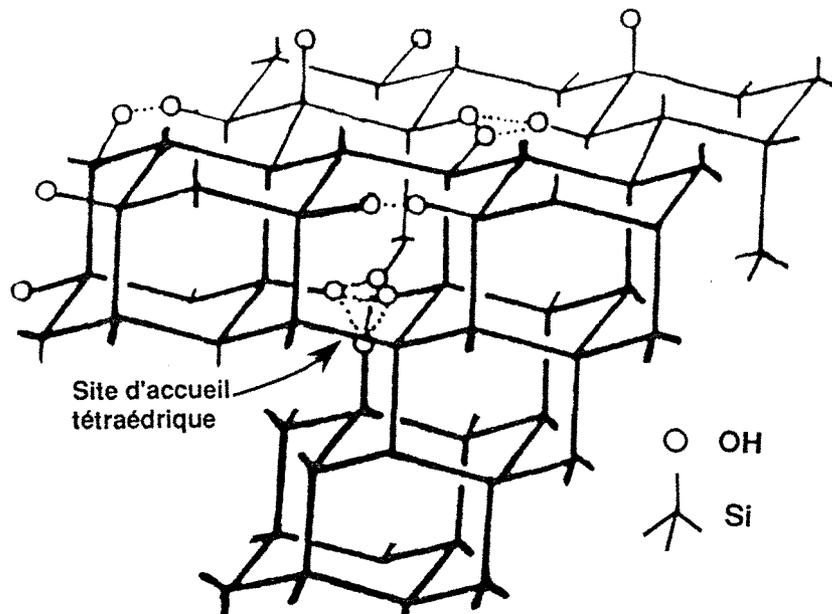
Peu de mécanismes ont été proposés dans la littérature pour rendre compte de la formation du site aluminosilicate. Tamele note qu'en présence d'un excès de silice, la courbe de titrage d'un sel d'aluminium est déplacée vers les valeurs de pH acide de façon telle qu'un ion  $\text{H}^+$  est produit pour chaque atome Al consommé à la surface de la silice (Tamele 1950). Il décrit alors le site aluminosilicate comme le résultat de la condensation des groupes hydroxyles de surface de la silice et des précurseurs de l'hydrolyse de l'aluminium, mais ne précise pas pour autant la stoechiométrie exacte de la réaction. L'étude inverse qui consiste à adsorber de l'acide silicique sur un hydroxyde d'aluminium montre que 3 moles de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se fixent sur la surface en libérant une mole d'ions  $\text{H}^+$  (Hingston et Raupach 1967). Iler représente alors la réaction de surface Al - Si par l'équation suivante (Iler 1976):



Il faut cependant noter que ce modèle fait apparaître une liaison  $Al^{IV}-OH$  qui ne devrait pas être présente selon le paragraphe précédent. Fitzgerald (Fitzgerald et al. 1992) considère également l'incorporation d'un ion aluminate à la structure d'un complexe silicique, mais rajoute une première réaction acidobasique pour expliquer la formation de  $Al(OH)_4^-$ :



Ce passage à une structure tétraédrique de l'aluminium comme étape préliminaire de la formation du site aluminosilicate n'est en fait validé par aucune donnée expérimentale. Une solution alternative consiste alors à reconnaître à la surface de la silice des sites d'accueil tétraédriques pour l'aluminium du flocculant. La figure III-21 montre que ce type de site est effectivement individualisé lorsque l'on modélise la croissance d'une silice de précipitation par l'agrégation de polyèdres (Humbert 1991). La condensation de ces polyèdres fait en effet apparaître des quadruplets de silanols agencés au moyen de liaisons hydrogène sous la forme de puits tétraédriques dans lesquels un atome d'aluminium peut facilement prendre place. On peut supposer que les protons d'un tel groupement de silanols favorisent la dépolymérisation des polycations  $Al_{13}$  du flocculant sous la forme de monomères qui sont alors disponibles pour interagir avec la surface de la silice.



**Figure III-21:** Identification de sites d'accueil potentiels pour l'aluminium dans le modèle de croissance d'une silice de précipitation par collage de polyèdres à 14 Si (D'après B. Humbert 1991).

### III-3-1-3 Composition de la phase aluminosilicatée en fonction des conditions de synthèse

Les composés silicoalumineux étudiés présentent une structure amorphe en diffraction des rayons X, et il faut donc en général se contenter de définir la phase aluminosilicatée par le nombre de sites  $Al^{IV}$  obtenu en fonction des différentes conditions de synthèse (pH et rapport Si/Al) considérées. Dans le cas d'un gel de silice - alumine de composition déterminée, de Kimpe observe par exemple que la quantité d'anions aluminosilicates mesurée par la capacité d'échange cationique de ce gel, augmente linéairement entre pH 4.5 et pH 8 révélant ainsi la nature acidobasique de la réaction de formation du site silicoaluminate (de Kimpe, Gastuche et Brindley 1961). De même, Luciuk et Huang (Luciuk et Huang 1974), Stone et al. (Sanz, El Shafei et Stone 1993) constatent que l'incorporation d'aluminium dans le réseau de la silice est facilitée lorsque l'on utilise comme réactant une espèce aluminique de rapport d'hydrolyse élevé.

Le pourcentage d'aluminium tétracoordonné varie également en fonction du rapport Si/Al: à pH 7, la capacité d'échange cationique d'un gel silicoalumineux croît linéairement avec la teneur en alumine et diminue ensuite lorsque le rapport Si/Al devient inférieur à une valeur proche de 10 (Milliken et al. 1950). Les spectres de diffraction X des gels correspondants montrent que cette décroissance de la C.E.C. coïncide avec l'apparition de boehmite ou d'hydrargillite suivant la température de séchage du gel. Le même phénomène de démixion d'une phase d'aluminium hexacoordonné est observé aux fortes concentrations en alumine par de Kimpe (de Kimpe et al. 1961) et Cloos (Cloos et al. 1969) et il est donc clair qu'en plus du pH un facteur stérique limite la formation des sites  $Al^{IV}$ .

Le nombre des environnements possibles pour l'unité structurale  $AlO_4$  est en effet réduit par la règle de Loewenstein qui exclut les liaisons  $Al^{IV}-O-Al^{IV}$  dans un aluminosilicate (Loewenstein 1954). En conséquence, chaque Al tétracoordonné d'un gel silicoalumineux doit être complètement entouré de Si dans la sphère de 1ère coordination. Ceci explique notamment que la quantité maximale d'aluminium irréversiblement adsorbée à la surface du Ludox HS soit toujours nettement inférieure à une monocouche, et égale d'après les calculs d'Iler à un atome d'Al pour 18 atomes de Si (Iler 1973).

Notons pour finir que différents auteurs ont proposé d'assimiler la structure des gels de silice-alumine à celle des allophanes, composés aluminosilicates naturels que l'on trouve dans les sols volcaniques et les podzols (Cloos et al.

1969). Cette comparaison bien que plausible - la RMN/MAS de  $^{27}\text{Al}$  montre un pic à 59 ppm pour le site  $\text{Al}^{\text{IV}}$  des allophanes (Ildefonse 1992 - Denaix 1993) - demande à être précisée.

### III-3-2 INTERPRETATION DES RESULTATS DE RMN

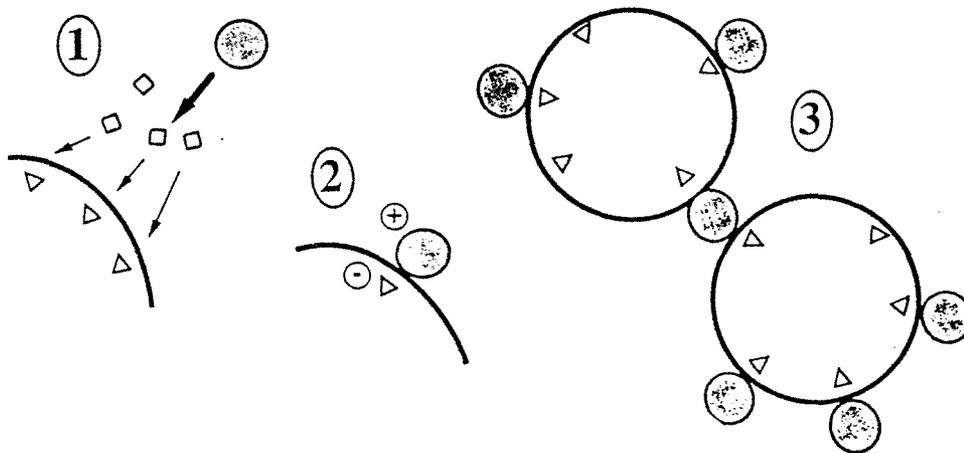
#### III-3-2-1 Elaboration d'un modèle de déstabilisation

D'après ce qui précède, la floculation de la silice par le Wac HB débute par la mise en place d'une phase superficielle de type aluminosilicate chargée négativement. La formation des sites Al tétracoordonnés est vraisemblablement obtenue après dépolymérisation de l'aluminium hydrolysé du floculant au contact des groupements silanols de surface, mais les données de la littérature et nos résultats actuels de RMN ne permettent pas d'établir le mécanisme exact de cette réaction. Il est également probable qu'une restructuration globale de la surface se produit après l'incorporation d'une certaine quantité d'aluminium dans le réseau de la silice; les mesures de DPAX de M. Axelos montrent en effet une diminution du rayon de giration de la particule de Ludox HS dans le domaine des faibles concentrations en aluminium à pH neutre (Axelos 1984).

La seconde étape de la déstabilisation consiste à neutraliser la charge négative des sites aluminosilicates nouvellement créés, par les espèces polymériques cationiques résultant de l'hydrolyse du floculant. Aucun autre site d'accueil ne peut d'ailleurs être envisagé pour le composé hydrolysé, puisque les polycations Al sont détruits lorsqu'ils sont placés au contact de la silice. Chaque anion  $\text{AlO}_4^-$  de la surface joue donc le rôle de point d'ancrage potentiel pour les espèces floculantes.

L'agrégation se poursuit alors simplement par pontage des différentes particules de la suspension. Dans ce modèle, un seul polycation Al permet de compenser la charge de plusieurs anions aluminosilicates situés sur une, voire deux particules, lorsque celles-ci sont reliées par le composé polymérique considéré. Le schéma de pontage ainsi obtenu se rapproche donc plus du problème de l'intercalation d'unités  $\text{Al}_{13}$  entre les feuillets d'une smectite (Bergaya 1990), que d'un modèle de floculation intermédiaire entre pontage classique et neutralisation par polyélectrolytes (cf. paragraphe III-1-1).

La figure III-22 décrit le mécanisme de déstabilisation explicité ci-dessus. Un scénario similaire - noyau central siliceux montrant la présence de sites Al tétracoordonné dont la charge négative est équilibrée par des cations hydroxyaluminium - permet d'expliquer l'évolution de la composition des gels de silice-alumine en fonction du rapport Si/Al (Cloos et al. 1969), ou encore de rendre compte de la croissance des polymères d'acide silicique en présence de petites quantités d'aluminium (Yokoyama et al. 1991). Le modèle de floculation proposé semble donc cohérent avec les différentes observations de la littérature relatives à l'interaction Aluminium - Silice.

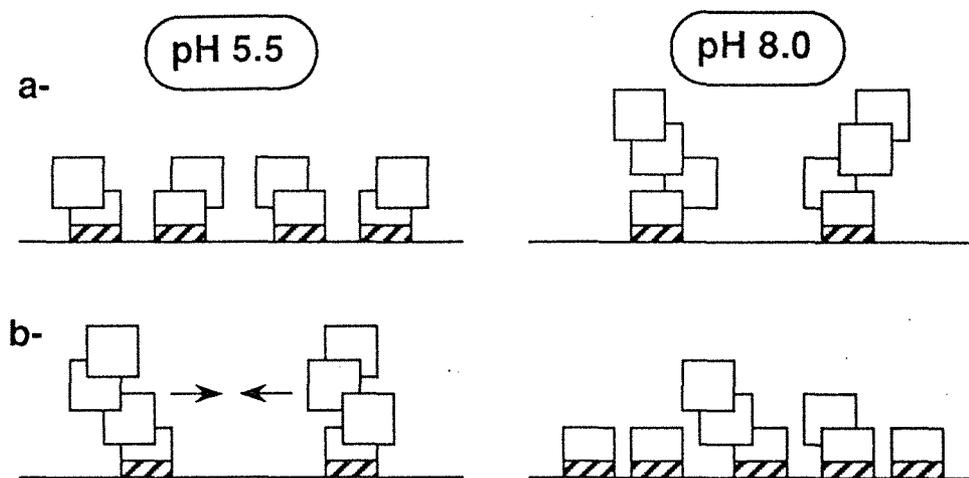


**Figure III-22:** Mécanisme de déstabilisation de la silice par un polymère d'aluminium hydrolysé. 1/ Formation des sites Al<sup>IV</sup>. 2/ Neutralisation de la charge négative du site aluminosilicate par un polycation Al. 3/ Pontage des billes de silice.

### III-3-2-2 Influence des paramètres de la floculation sur la partition de l'aluminium au sein de l'agrégat

Tel qu'il vient d'être défini, le mécanisme d'agrégation interprète les raies de résonance d'aluminium tétraédrique et octaédrique des spectres RMN de <sup>27</sup>Al, comme correspondant respectivement à l'aluminium du flocculant en contact avec la surface de la silice et à l'aluminium polymérique assurant le pontage des particules. Le rapport des hauteurs des deux pics considérés,  $R = Al^{IV}/Al^{VI}$ , représente par conséquent l'importance relative de la phase de liaison dans le floc, et peut être utilisé pour comparer l'effet des différents paramètres de la floculation sur la répartition de l'aluminium au sein de l'agrégat.

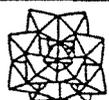
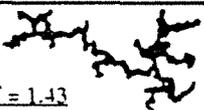
Un pH élevé facilite l'hydrolyse de l'aluminium, et donc la croissance d'espèces floculantes de grande taille. A concentration en aluminium égale, on s'attend alors à privilégier la formation des ponts d'aluminium hydrolysé en milieu basique (figure III-23a). La figure III-12 révèle pourtant un pic d'aluminium octaédrique nettement prépondérant à pH 5.5, et montre qu'une taille de polymère plus ou moins importante ne suffit pas pour expliquer la différence d'occupation de surface observée en fonction du pH. D'autres facteurs comme le nombre de sites disponibles pour la formation d'anions aluminosilicatés (cf. paragraphe III-3-1-3) ou la charge des polycations Al sont également affectés par une modification du pH, et doivent pour cela être pris en compte. On peut par exemple imaginer que la présence d'une espèce polymérique fortement chargée à la surface d'une particule de silice, limite l'accès de celle-ci à d'autres polycations Al, et diminue de fait l'étendue de la réaction Al-Si (figure III-23b).



**Figure III-23:** Représentation schématique de la relation polymère Al / surface de la silice à pH 5.5 et pH 8.0: a- situation escomptée d'après les conditions d'hydrolyse de l'aluminium; b- situation réelle où charge, taille du polymère Al et réactivité de la silice interviennent (surface hachurée = site aluminosilicate).

Il est par contre possible d'analyser les spectres RMN obtenus à vitesse d'agitation variable, en admettant que les espèces floculantes sont de taille différente. On observe en effet dans des conditions de pH et concentration en aluminium identiques, une prépondérance de la phase de liaison pour les faibles énergies de mélange, conséquence d'une croissance plus importante des polymères d'aluminium hydrolysé avant leur mise en contact avec les particules de la suspension (cf. figures III-18 et III-19). Comme l'état de surface de la silice et la charge du polycation Al ne devraient pas être influencés par la vitesse d'agitation, on peut en conclure que le nombre des sites Al<sup>IV</sup> obtenus dépend de la taille des

polymères en présence. L'utilisation de solutions de PCBA de rapport d'hydrolyse OH/Al = 2 et 2.5, respectivement constituées de polycations Al<sub>13</sub> isolés et d'agrégats à peu près linéaires de ces mêmes unités, montre que le rapport Al<sup>IV</sup>/Al<sup>VI</sup> diminue avec la taille du flocculant mis en œuvre, ce qui confirme la remarque précédente (Table III-1). L'ensemble de ces résultats indique par conséquent que le pontage des particules ou tout au moins la neutralisation des sites négatifs par le polymère, est initié avant l'achèvement de la réaction de formation des anions aluminosilicatés.

$r = \text{Al} / \text{OH}$	$R = \text{Al}^{\text{IV}} / \text{Al}^{\text{VI}}$	Agrégat Al
2	3.12	
2.5	2.74	 Df = 1.43

**Table III-1:** Influence de la taille du polymère Al sur le rapport  $R = \text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ ; cas de suspensions de silice flocculée avec des PCBA de rapport d'hydrolyse 2 et 2.5,  $[\text{Al}] = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , pH 8.0 et séquence d'agitation 250/60.

La décroissance exponentielle du rapport Al<sup>IV</sup>/Al<sup>VI</sup> observée avec la concentration en aluminium peut être expliquée comme précédemment par une plus grande taille des ponts de polymère d'aluminium hydrolysé, ou par l'augmentation du nombre de ces ponts. On peut noter une certaine similitude entre la loi d'évolution de  $R = \text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$  et les courbes mesurant la fraction de polymère organique adsorbée sous forme de trains en fonction de la quantité totale de polymère retenu à la surface (Cohen-Stuart, Fleer et Bijsterbosch 1982 - Bottero et al. 1988), ce qui tendrait à confirmer que les quantités d'aluminium tétraédrique et octaédrique ne sont pas obtenues indépendamment l'une de l'autre.

### III-3-3 CONCLUSION

La RMN de <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si à l'état solide permet donc d'étudier le devenir de l'aluminium du flocculant au cours de l'agrégation de la silice par le Wac HB. On peut ainsi distinguer des sites Al tétracoordonnés en contact direct avec la surface de la silice, et des polymères d'aluminium hydrolysé essentiellement sous forme hexacoordonnée qui effectuent le pontage des particules. Cette technique précise

également l'influence des paramètres hydrodynamiques (énergie de mélange...) et chimiques (pH, concentration, nature du flocculant...) de la floculation sur l'importance relative de la phase de liaison, et montre en particulier que le nombre de sites aluminosilicatés dépend de la taille de l'espèce polymérique flocculante.

Contrairement à ce qui est rapporté dans la littérature (Amirtharajah et Mills 1982), le mécanisme d'agrégation élaboré à partir des résultats de RMN reste valide pour les différentes conditions de pH et d'agitation considérées dans cette étude. Il est donc possible de décrire l'ensemble du diagramme de stabilité de la silice en présence d'un sel d'aluminium en ne faisant intervenir qu'un seul mode de déstabilisation.

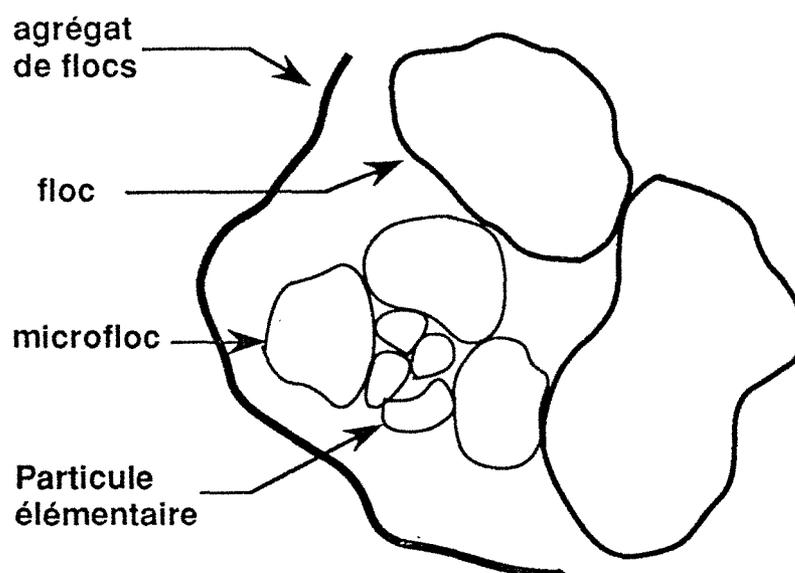
## CHAPITRE IV

### STRUCTURE DES AGREGATS FORMES LORS DE LA DESTABILISATION DE LA SILICE PAR UN SEL D'ALUMINIUM

#### IV-1 INTRODUCTION

##### IV-1-1 HETEROGENEITE DE LA STRUCTURE DES AGREGATS

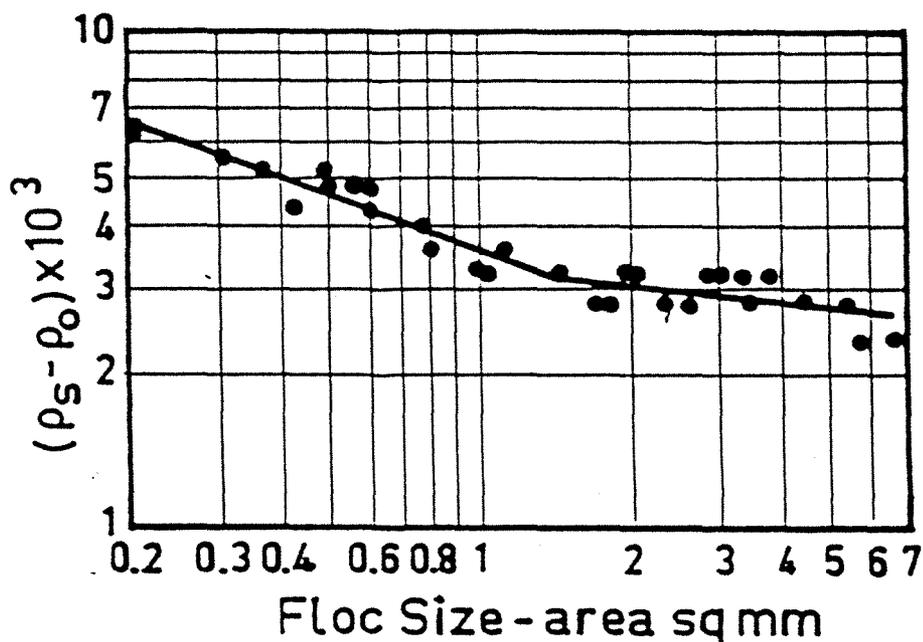
La structure des floccs formés lors de la déstabilisation des colloïdes de l'eau brute détermine en grande partie l'efficacité de l'opération de clarification et les caractéristiques physiques du sédiment obtenu après décantation. Traditionnellement, on utilise une structure gigogne à trois niveaux (particule élémentaire - microfloc - floc) pour décrire l'organisation des particules à l'intérieur de l'agrégat (figure IV-1): le floc, élaboré pendant la phase de mélange lent, est le résultat de l'assemblage de microflocs plus compacts, eux mêmes constitués au cours de la phase d'agitation rapide à partir des particules colloïdales de la suspension (Desbos et Laplace 1990). L'arrangement structural de l'agrégat doit donc en principe refléter l'histoire hydrodynamique de sa formation.



**Figure IV-1 :** Représentation schématique des différentes échelles de structuration à l'intérieur d'un floc (d'après van de Ven et Hunter 1977).

Ce modèle empirique est justifié par de nombreux résultats de la littérature. Michaels et Bolger montrent en particulier qu'une structure d'agrégat à trois niveaux explique de manière satisfaisante la cinétique de sédimentation et les propriétés rhéologiques de suspensions de kaolinite coagulées (Michaels et Bolger 1962a - 1962b). Un schéma de structuration équivalent peut également être déduit des expériences de François et al. (François et van Haute 1985 - François 1987). Ces auteurs observent que la rupture de floccs de kaolinite / sulfate d'aluminium est facilitée lorsque l'intensité de l'agitation dans le réacteur devient supérieure à la vitesse initiale de mélange; en tenant compte des particules élémentaires, on peut alors envisager un minimum de trois niveaux de structure dans le flocc. L'analyse granulométrique des fragments obtenus sous forte agitation révèle en outre la présence de petits agrégats de taille calibrée ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ), qui sont assimilés à des microflocs; François et van Haute proposent donc d'introduire une échelle d'organisation supplémentaire et de représenter la structure du flocc sous la forme suivante (particule élémentaire - microfloc - flocc - agrégat de floccs).

La structuration hétérogène de l'agrégat peut être démontrée de façon plus convaincante en considérant directement l'évolution de la densité du flocc en fonction de sa taille. La figure IV-2 présente les mesures effectuées par Lagvankar et Gemmel sur des floccs de sulfate ferrique hydrolysé; la densité de l'agrégat est ici



**Figure IV-2:** Relation taille-densité effective de floccs de sulfate ferrique hydrolysé (d'après Lagvankar et Gemmel 1968). Conditions de formation des floccs:  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol/l}$  -  $G = 11 \text{ fps/ft}$ . Temps = 30 min.

déterminée en étudiant sa flottabilité dans une solution de saccharose de concentration connue (Lagvankar et Gemmel 1968). On constate que la courbe densité - taille montre une discontinuité importante pour un diamètre de floc à peu près égal à 0.5 mm, ce qui permet d'identifier deux domaines de structure différente à l'intérieur de l'agrégat.

Dans le cas du système kaolinite / sel d'aluminium, Tambo et Watanabe remarquent que la loi de densité  $\rho = f(d)$  obtenue à partir de la mesure des vitesses de sédimentation des agrégats, ne peut être extrapolée aux petites tailles de floccs. Les densités calculées deviennent en effet supérieures à la densité de la particule de kaolinite pour un diamètre de floc inférieur à 20  $\mu\text{m}$ , et on peut donc prévoir l'existence d'une seconde transition structurale lorsque la taille de l'agrégat se rapproche de celle de la particule élémentaire (Tambo et Watanabe 1979). Les travaux plus récents de Klimpel et Hogg permettent de vérifier la présence simultanée de ces deux discontinuités pour le système quartz / polyacrylamide non ionique, et confirment par conséquent une structure d'agrégat à quatre niveaux (Klimpel et Hogg 1986 - 1991). Les tailles moyennes des microflocs et floccs déterminées dans ces deux études sont respectivement égales à 50 et 500  $\mu\text{m}$ , et corroborent les valeurs estimées précédemment par François et Lagvankar (François et van Haute 1985 - Lagvankar et Gemmel 1968).

#### **IV-1-2 NOTION DE STRUCTURE FRACTALE AUTOSIMILAIRE**

Le diagramme log-log utilisé dans la figure IV-2 révèle également que la densité de l'agrégat décroît linéairement en fonction de la taille pour chacun des deux domaines de structure mis en évidence. On peut donc représenter la loi de densité du floc par une suite d'équations de la forme  $\rho = A d^{-\alpha}$  où  $A$  et  $\alpha$  sont deux constantes caractéristiques de l'échelle de structure considérée. La répartition de la matière décrite par l'expression précédente est dite fractale et autosimilaire (Jullien 1986). Le terme fractal qualifie un objet d'aspect extrêmement irrégulier ou fragmenté quelle que soit l'échelle d'examen, et la propriété d'autosimilarité indique que si l'on agrandit une portion quelconque de l'objet dans un rapport convenable, celle-ci devient identique à l'objet de départ (Mandelbrot 1984).

Un objet fractal est caractérisé par sa dimension fractale  $D_f$ , nombre généralement non entier qui permet de quantifier son degré d'irrégularité. Plusieurs définitions mathématiques de  $D_f$  ont été proposées dans la littérature, et

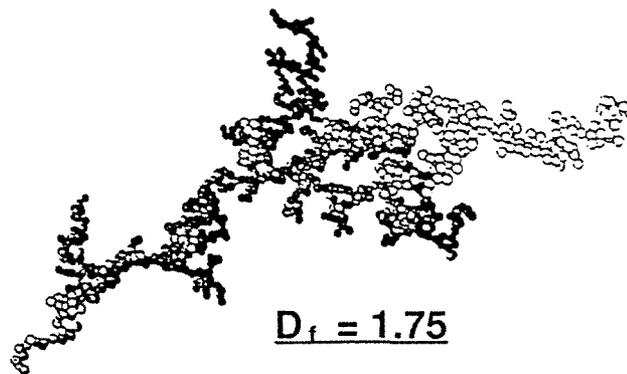
une des formes les plus simples consiste à recouvrir l'ensemble de l'objet étudié par un nombre minimal  $N$  de boules de diamètre  $R$  tel que (Jullien 1986):

$$D_f = - \lim_{R \rightarrow 0} \frac{\text{Log } N}{\text{Log } R}$$

La détermination de la dimension fractale s'accompagne donc d'un passage à la limite vers l'infiniment petit incompatible avec la nature d'un objet physique. En effet, celui-ci présente toujours une limite inférieure et une limite supérieure au-delà desquelles il ne pourra plus être considéré comme fractal. Pour un agrégat, ces deux coupures particulières sont matérialisées respectivement par les particules élémentaires et par l'agrégat lui-même.

On peut finalement montrer que la masse  $m$  d'un objet autosimilaire contenue dans une sphère de diamètre  $d$  centrée sur un des points de cet objet, varie comme  $r^{D_f}$ . Il est alors facile d'en déduire que la densité d'un agrégat fractal autosimilaire s'écrit  $\rho \sim m/d^3 \sim d^{D_f-3}$ , ce qui entraîne  $\alpha = 3-D_f$ .

L'étude du phénomène d'agrégation par simulation numérique (Vold 1963 - Jullien 1986) et l'analyse de clichés digitalisés d'agrégats (Sander 1987 - Lin et al. 1989) confirment l'organisation fractale autosimilaire de la matière des agrégats, et permettent d'illustrer de manière plus concrète la notion de dimension fractale. Ainsi, une valeur de  $D_f$  légèrement supérieure à 1 caractérise des agrégats essentiellement linéaires et peu ramifiés, alors qu'une dimension fractale proche de 2 est représentative de structures beaucoup plus compactes (figure IV-3). On doit toutefois noter qu'il n'existe pas de relation univoque entre dimension fractale et arrangement structural, et que deux objets de même dimension fractale sont susceptibles de montrer des propriétés physiques différentes.



**Figure IV-3:** Exemple d'agrégat tridimensionnel construit par simulation numérique (d'après Botet 1985).  $D_f = 1.75$ . Agrégation limitée par la diffusion des amas.

En conclusion, le traitement mathématique des courbes de sédimentation d'agrégats implique l'existence d'une structure de floc multifractale. D'autres méthodes comme la diffusion aux petits angles des neutrons (Wong et al. 1988a - 1988b) ou la diffusion de la lumière (Schaefer et al. 1984, Aubert et Cannel 1986, Bottero et al. 1990) révèlent également un arrangement structural de type fractal mais attribuent à la structure de l'agrégat étudié une valeur unique de  $D_f$ . Les techniques précédentes sont en général appliquées à des particules de diamètre inférieur au micron et suggèrent par conséquent une structuration uniforme pour les floccs de petites tailles. Cependant, la mise en œuvre conjointe de la diffusion des rayons X aux petits angles et de la diffusion de la lumière sur des agrégats constitués d' $Al_13$  et d'acides organiques, a récemment permis de déterminer des dimensions fractales différentes suivant l'échelle d'observation considérée (Masion et al. 1994), ce qui montre finalement que la description multifractale du floc ne se limite pas aux tailles d'agrégats mesurées lors des expériences de sédimentation.

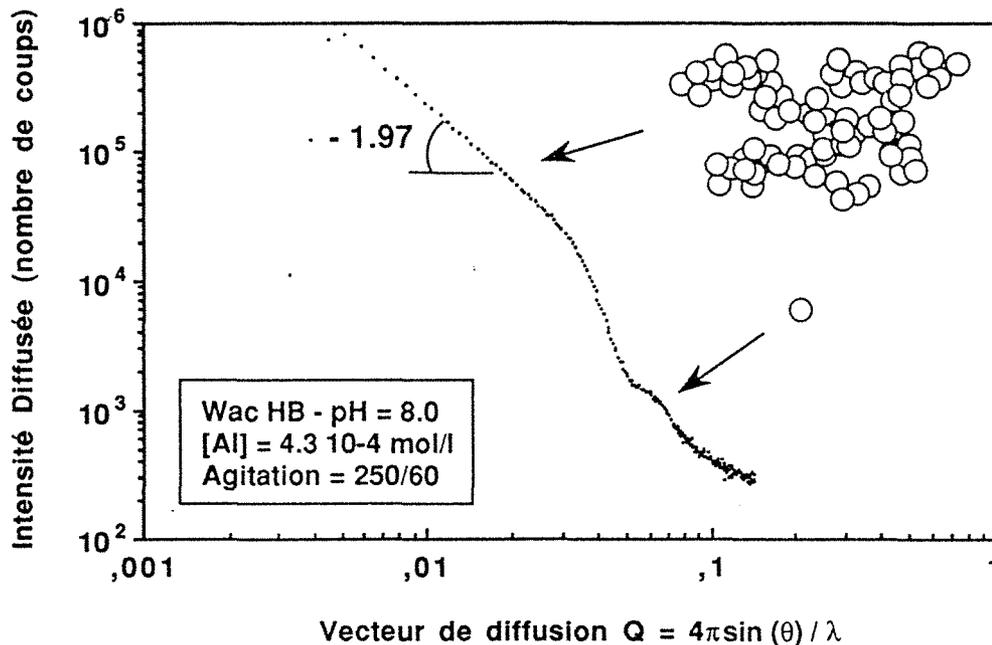
## IV-2 RESULTATS

### IV-2-1 CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DES AGREGATS PAR DIFFUSION DU RAYONNEMENT (X, LUMIERE)

L'intensité  $I(Q)$  du rayonnement diffusé par une suspension floculée peut être écrite sous la forme  $I(Q) = K I_0(Q) G(Q)$  (Bottero et al. 1990), où  $I_0(Q)$  désigne l'intensité diffusée par une particule élémentaire,  $K$  une constante de l'expérience et  $Q$  le module du vecteur d'onde tel que  $Q = 4\pi \eta \sin(\theta) / \lambda$  avec  $2\theta$  angle d'observation,  $\eta$  indice de réfraction du milieu, et  $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement.  $G(Q)$  représente la fonction d'interférence et traduit l'arrangement mutuel des particules au sein de l'agrégat. Dans le cas particulier d'une structure fractale autosimilaire,  $G(Q)$  varie comme  $Q^{-D_f}$  lorsque  $\pi/R_g \leq Q \leq \pi/R_0$  où  $R_0$ ,  $R_g$  et  $D_f$  désignent respectivement le rayon de la particule élémentaire, le rayon de giration de l'agrégat et la dimension fractale de l'objet considéré. La courbe  $\text{Log}I(Q) = f(\text{Log}Q)$  présente alors une partie linéaire de pente négative et égale à  $-D_f$ , et permet donc de déterminer la dimension fractale moyenne des floccs étudiés.

La figure IV-4 montre un exemple de courbe obtenue en diffusion des rayons X aux petits angles avec une silice floculée à pH 8.0, en utilisant une concentration en aluminium de  $4.32 \cdot 10^{-4}$  mol/l et une séquence d'agitation 250-60. La représentation log-log révèle l'existence d'une droite pour les faibles valeurs de  $Q$ ,

et témoigne par conséquent du caractère fractal des agrégats formés. Cette droite s'interrompt brusquement pour  $Q_{\min} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond au plus petit angle de diffusion mesuré par le détecteur et implique la présence de floccs fractals de taille supérieure à  $\pi/Q_{\min} \sim 630 \text{ \AA}$  dans la suspension. La partie "grands angles" de la courbe ( $Q \geq 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) décrit la diffusion des particules de silice constituant l'agrégat, et permet de calculer un rayon  $R_0$  égal à  $75 \pm 10 \text{ \AA}$ .



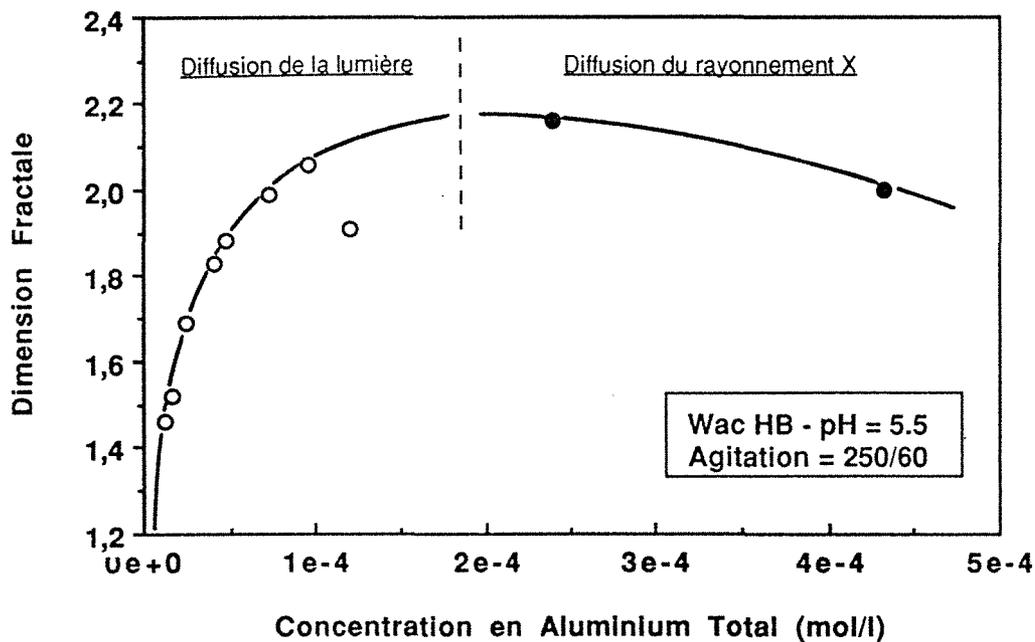
**Figure IV-4:** Représentation log-log de l'intensité du rayonnement X diffusé aux petits angles par une suspension de silice flocculée (pH 8 - 250/60 -  $[Al] = 4.3 \cdot 10^{-4} M$ )

Des résultats similaires, obtenus en diffusion de la lumière ( $\lambda = 633 \text{ nm}$  - Malvern PCS 4700), confirment une organisation des particules de type fractal pour des échelles de tailles comprises entre 200 et 3000 nm. Il faut cependant remarquer que les deux méthodes de caractérisation de la structure ne sont pas mises en œuvre dans les mêmes domaines de concentration en flocculant: la diffusion des rayons X aux petits angles nécessite des suspensions colloïdales de pouvoir diffusant élevé et doit pour cela être effectuée sur les sédiments constitués des floccs décantés obtenus à forte concentration en aluminium, alors que la diffusion de la lumière utilise les surnageants turbides de suspensions déstabilisées à concentration en Al plus faible pour éviter tout problème de diffusion multiple et de saturation du photomultiplicateur de l'appareil. Les dimensions fractales déterminées par les deux méthodes précédentes ne peuvent donc être simplement corrélées puisqu'elles représentent la géométrie du flocc à des concentrations en flocculant et à des échelles d'observation différentes.

## IV-2-2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA FLOCCULATION SUR LA STRUCTURE DU FLOC

### IV-2-2-1 Concentration en flocculant

La figure IV-5 décrit l'évolution en fonction de la concentration en aluminium de la dimension fractale de floccs de silice obtenus à pH 5.5 avec une séquence d'agitation 250-60. Dans le domaine des faibles concentrations en flocculant caractérisé par diffusion de la lumière, la dimension fractale augmente de  $D_f \sim 1.4$  pour  $[Al] = 1.12 \cdot 10^{-5}$  mol/l jusqu'à  $D_f \sim 2.1$  pour  $[Al] = 0.96 \cdot 10^{-4}$  mol/l, et reflète par conséquent la mise en place d'une structure d'agrégat de plus en plus compacte.



**Figure IV-5:** Evolution de la dimension fractale de floccs de silice (pH 5.5 - 250/60) en fonction de la concentration en flocculant. La ligne en pointillés sépare les domaines d'utilisation des techniques de DPAX et de diffusion de la lumière.

Au-delà de  $[Al] = 1.2 \cdot 10^{-4}$  mol/l, les deux mesures de dimension fractale effectuées par DPAX révèlent qu'une augmentation supplémentaire du dosage ne semble plus modifier l'organisation des particules dans l'agrégat à l'échelle semi-locale. On remarque toutefois une légère diminution de la valeur de  $D_f$  pour la concentration en Al la plus élevée, qu'il est possible de confirmer en utilisant les données obtenues par Bottero et al. sur le système Ludox HS / PCBA (Bottero et al. 1990). Le tableau IV-1 montre en effet une baisse systématique de la dimension

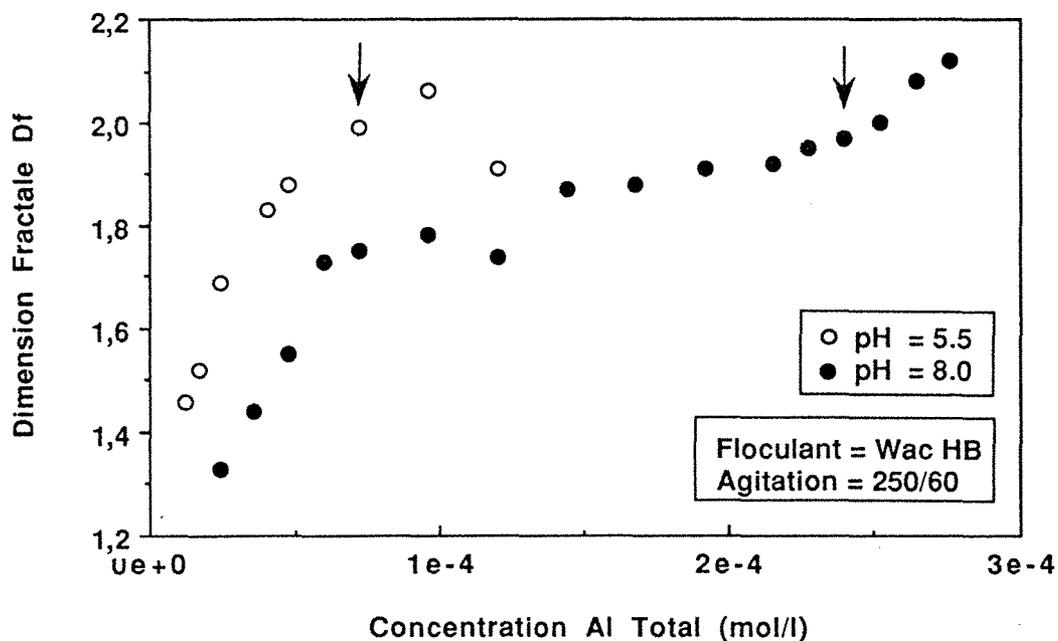
fractale en présence d'un excès de flocculant, ce qui permet d'envisager l'existence d'une valeur maximale de  $D_f$  pour une concentration en aluminium particulière.

a/ PCBA <sub>r=2</sub> - pH 7.5 - 60/60		b/ PCBA <sub>r=2.5</sub> - pH 4.5 - 60/60		c/ Wac HB - pH 5.5 - 250/60	
[Al] mol/l	$D_f$	[Al] mol/l	$D_f$	[Al] mol/l	$D_f$
2 10 <sup>-3</sup>	1.85	4 10 <sup>-3</sup>	2.24	2.4 10 <sup>-4</sup>	2.16
8 10 <sup>-3</sup>	1.75	8 10 <sup>-3</sup>	2.06	4.3 10 <sup>-4</sup>	2.0

**Tableau IV-1:** Influence d'un excès de flocculant sur la structure semi-locale de flocs de silice a/ et b/ d'après Bottero et al. 1990, c/ cette étude.

#### IV-2-2-2 pH de la suspension

La structuration des flocs dépend également du pH initial de la suspension. La figure IV-6 montre ainsi les dimensions fractales déterminées par diffusion de la lumière, de silices flocculées à pH 5.5 et à pH 8.0, à différentes concentrations en aluminium, et dans les mêmes conditions d'agitation.



**Figure IV-6:** Comparaison des courbes d'évolution de la dimension fractale des flocs de silice en fonction de la concentration en flocculant à pH 5.5 et à pH 8.0.  $D_f$  mesurée par diffusion de la lumière.

On constate tout d'abord que la dimension fractale des agrégats obtenus à pH 8.0 est toujours inférieure, à concentration en aluminium égale, à la valeur de  $D_f$  mesurée en milieu acide. Il apparaît de plus que les deux courbes  $D_f = f([Al])$  évoluent dans le même intervalle  $1.4 \leq D_f \leq 2.1$ , et que cette limite supérieure coïncide avec le début de la sédimentation des floccs. L'augmentation de la dimension fractale semble encore se poursuivre à pH 8.0, mais il faut noter qu'aux concentrations en flocculant les plus fortes, les mesures sont effectuées sur des eaux de turbidité résiduelle relativement faible qui ne permettent pas d'obtenir des résultats numériques complètement fiables. La caractérisation de la structure semi-locale des floccs se réduit à pH 8.0 à une seule valeur de dimension fractale ( $D_f = 2.00 - [Al] = 4.32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ), qui reste toutefois cohérente avec le comportement de  $D_f$  observé à cette échelle à pH 5.5.

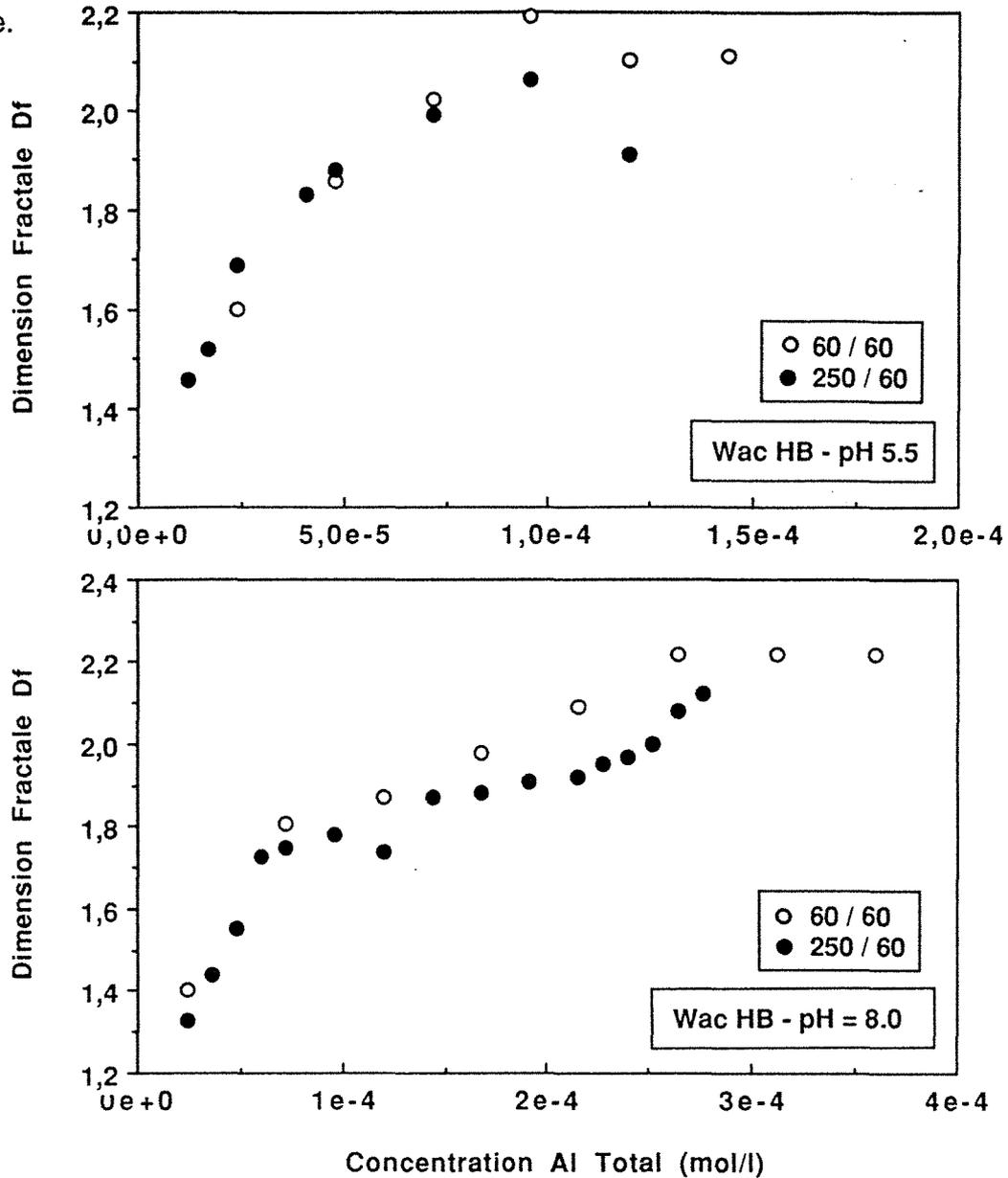
### **IV-2-2-3 Vitesse d'agitation de la suspension**

#### **IV-2-2-3-1 Agitation initiale**

Les figures IV-7a, IV-7b, et le tableau IV-2 montrent l'influence de la vitesse initiale de mélange sur la dimension fractale de floccs de silice obtenus à pH 5.5 et à pH 8.0 en utilisant des concentrations en aluminium différentes. A l'échelle révélée par la diffusion de la lumière et pour les faibles concentrations en flocculant (fig. IV-7a IV-7b), on constate qu'une diminution de la vitesse d'agitation augmente sensiblement la dimension fractale des agrégats sans pour autant modifier l'allure de la courbe  $D_f = f([Al])$  correspondante. En d'autres termes, une procédure de mélange lent semble préférable à une séquence d'agitation rapide pour former des floccs de structure compacte.

On observe en revanche la situation opposée dans le domaine des concentrations en aluminium étudiées par DPAX: le tableau IV-2 montre en effet que la dimension fractale des floccs de silice augmente avec l'intensité de l'agitation, ce qui signifie qu'une vitesse de mélange rapide favorise dans ce cas la formation d'agrégats de densité plus élevée. La diffusion X aux petits angles caractérise la structure semi-locale de floccs obtenus à forte concentration en aluminium, et ne permet donc aucune comparaison avec les résultats de diffusion de la lumière (cf. paragraphe IV-2-1). En conséquence, il n'est pas ici possible de déterminer si l'action de la vitesse d'agitation sur la structuration du flocc diffère

selon l'échelle de taille considérée et/ou selon la quantité de flocculant mise en œuvre.



**Figure IV-7:** Influence du mode d'agitation sur l'évolution de la dimension fractale des floccs de silice en fonction de la concentration en flocculant à pH 5.5 (a) et à pH 8.0. (b).  $D_f$  mesurée par diffusion de la lumière.

Agitation	$D_f$ (pH 5.5)*	$D_f$ (pH 8.0)**
60/60	2.0	1.9
250/60	2.1	2.0

**Table IV-2:** Influence de la vitesse initiale de mélange sur la dimension fractale semi-locale des floccs de silice; \*/  $[Al] = 1.92 \cdot 10^{-4}$  mol/l, \*\*/  $[Al] = 4.32 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

#### IV-2-2-3-2 Réagitation de la suspension floculée

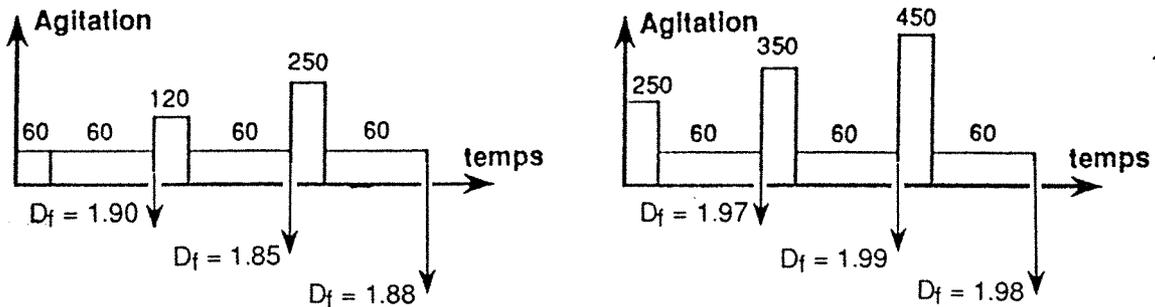
Après formation du floc, les conditions hydrodynamiques du milieu continuent d'influer sur l'ensemble de ses caractéristiques structurales. On peut montrer en particulier qu'un agrégat placé dans un écoulement convergent se déforme et s'allonge suivant les lignes de courant jusqu'à ce qu'une rupture intervienne (Sonntag et Russel 1987 - Higashitani et al. 1990). Des agrégats d'or colloïdal obtenus par diffusion brownienne des particules, peuvent être ainsi restructurés à une échelle de taille inférieure à la centaine de nanomètres lorsque la contrainte moyenne de cisaillement dépasse 300 dynes/cm<sup>2</sup> (Lin et al. 1990).

L'agitation obtenue dans un réacteur de type Couette modifie également la structure de floccs formés par mouvement brownien: dans le cas du système latex/NaCl, Sonntag et Russel notent une augmentation de la dimension fractale des agrégats de  $D_f = 2.2$  à  $D_f = 2.5$  pour des valeurs de cisaillement comprises entre 90 et 200 dynes/cm<sup>2</sup> (Sonntag et Russel 1986). Plus généralement, Klimpel et Hogg montrent qu'une agitation turbulente prolongée diminue de manière sensible la porosité de floccs de quartz/polyacrylamide non ionique (Klompel et Hogg 1986).

Ce phénomène de restructuration des agrégats peut finalement être observé si l'on soumet la suspension floculée à une séquence de rupture/réaggrégation définie par la succession d'une période d'agitation rapide pendant un temps relativement court et d'une période d'agitation lente de durée plus importante. Une telle procédure de réagitation permet en effet d'obtenir des floccs de dimension fractale plus élevée pour le système latex/sulfate d'Al, bien que la densité des agrégats étudiés n'évolue pas de façon monotone avec le gradient de vitesse moyenne de la phase de rupture (Clark et Flora 1991).

La qualité d'une eau décantée dépend en grande partie de la densité des floccs formés à la fin de la période d'agitation lente; d'après ce qui précède, il devrait être possible d'améliorer l'efficacité de la séparation solide/liquide en prolongeant l'étape de floculation par une séquence d'agitation de type rupture/réaggrégation. Des expériences de réagitation ont donc été effectuées sur des suspensions de Ludox HS flocuées à pH 8.0, avec une concentration en aluminium égale à  $4.32 \cdot 10^{-4}$  mol/l, et en utilisant les deux protocoles d'agitation suivants: aux conditions standards de jar test (3 minutes d'agitation rapide à 250 trs/min (60 trs/min) et 30 minutes d'agitation lente à 60 trs/min) succèdent une phase de rupture des floccs (3

minutes à 350 trs/min (120 trs/min)) et une phase de réagrégation (30 minutes à 60 trs/min), ainsi qu'une nouvelle période d'agitation rapide (3 minutes à 450 trs/min (250 trs/min)) suivie d'une période finale de recroissance de 30 minutes à 60 trs/min (figure IV-8). Les dimensions fractales des agrégats sont déterminées par diffusion des rayons X aux petits angles après chacune des séquences d'agitation.



**Figure IV-8:** Protocoles de réagitation des suspensions de silice floculées et résultats des mesures de dimension fractale à l'échelle semi-locale des sédiments correspondants.

On constate que la structure semi-locale des flocs de silice/Wac HB n'est pas modifiée au cours des différentes phases de réagitation considérées. Les contraintes maximales de cisaillement correspondant aux vitesses d'agitation les plus importantes (250 et 450 trs/min) sont estimées respectivement à 260 et 470 dynes/cm<sup>2</sup>, mais se révèlent néanmoins insuffisantes pour augmenter la densité des agrégats à l'échelle étudiée. L'intensité de la vitesse de mélange rapide semble imposer la valeur de la dimension fractale, et le contrôle des caractéristiques structurales des flocs ne peut donc être envisagé qu'en agissant sur les conditions hydrodynamiques initiales de mélange.

## IV-3 DISCUSSION

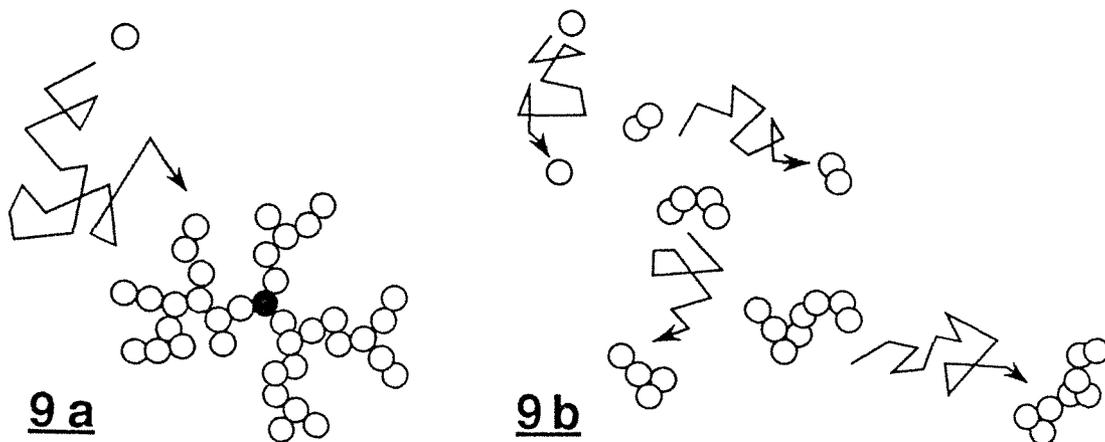
### IV-3-1 SIGNIFICATION DES VALEURS DE DIMENSION FRACTALE OBTENUES

#### IV-3-1-1 Données de la littérature

Les modèles d'agrégation simples présentés dans la littérature montrent que la détermination de la dimension fractale permet dans la plupart des cas d'identifier le mécanisme de formation de l'agrégat. Dans la version originale du modèle de Witten et Sander, la croissance est effectuée à partir d'un germe unique

sur lequel des particules ajoutées une à une se fixent irréversiblement après une marche aléatoire (figure IV-9a) (Sander 1987). L'amas de particules obtenu s'organise selon une structure fractale de dimension à peu près égale à 2.5 dans un espace de simulation à trois dimensions, et explique de manière satisfaisante la morphologie de dépôts électrolytiques ou les figures de digitation visqueuse (Jullien 1986).

On peut également faire croître un agrégat en associant par diffusion brownienne un couple d'amas, eux mêmes préalablement formés par le regroupement successif de paires d'agrégats contenant moitié moins de particules élémentaires à chaque itération (figure IV-9b) (Botet et al. 1984). Un tel procédé génère des structures plus ouvertes que le modèle de Witten et Sander, et dont la dimension fractale dépend de la probabilité de collage des amas. En effet, lorsque l'adhésion de la paire d'agrégats est réalisée au premier contact (probabilité de collage forte), la croissance se trouve seulement limitée par la diffusion des amas, et la dimension fractale de la structure simulée est proche de 1.8 (Meakin 1984a). En revanche, une probabilité de collage pratiquement nulle permet aux amas d'inventorier les différents sites de croissance disponibles (agrégation limitée par l'adhésion); il en résulte une plus grande imbrication des agrégats et une augmentation de la dimension fractale qui atteint une valeur de 2.1 (Jullien et Kolb 1984).



**Figure IV-9:** Représentation schématique des deux principaux modèles de construction d'agrégat;

**(9-a):** Modèle d'agrégation particule-amas de Witten et Sander.

**(9-b):** Modèle hiérarchique d'agrégation par collage d'amas de Botet/Jullien

De nombreux processus d'agrégation de colloïdes et d'aérosols peuvent être représentés par un modèle de collage d'amas. En particulier, la structure des agrégats de certaines fumées ( $D_f = 1.7$ ) semble être compatible avec une agrégation limitée par la diffusion des amas (Zhang et al. 1988). Les phénomènes de coagulation lente et rapide sont également interprétés en utilisant les deux mécanismes d'agrégation précédents: la diffusion des amas contrôle le résultat de la coagulation lorsque la force répulsive entre les particules est négligeable, et une agrégation limitée par l'adhésion se produit si cette force répulsive devient substantielle sans toutefois être insurmontable (Aubert et Cannel 1986). Des travaux récents montrent que les dimensions fractales des structures correspondantes ( $D_f = 1.75 \pm 0.05$  et  $D_f = 2.05 \pm 0.05$ ) sont indépendantes de la nature du système colloïdal étudié, et suggèrent que les deux régimes d'agrégation ainsi distingués sont universels (Lin et al. 1989).

La nature de la trajectoire décrite par les amas n'influence que faiblement le résultat d'une agrégation limitée par la diffusion. Torres et al. retrouvent en effet une dimension fractale de  $1.8 \pm 0.1$  pour des agrégats de latex coagulés dans un réacteur de type Couette (Torres et al. 1991a). De même, les différentes simulations de collage d'amas effectuées en prenant comme support de diffusion une droite aléatoirement choisie dans l'espace (Meakin 1984b), ou un écoulement laminaire en cisaillement (Torres et al. 1991b), révèlent des structures similaires de dimension fractale proche de 1.8. Par contre, le passage d'une trajectoire brownienne à une trajectoire linéaire se traduit par une compaction importante des agrégats ( $D_f \geq 2.9$ ) dans le cas d'un modèle particule-amas (Meakin 1984b - Torres et al. 1991b).

L'attribution d'une valeur de dimension fractale à un modèle d'agrégation déterminé devient cependant plus délicate en présence de particules anisotropes. La coagulation de plaquettes de goethite est par exemple à l'origine d'agrégats de dimension fractale égale à 1.60 et 1.96, et que l'on associe à une croissance respectivement limitée par la diffusion et l'adhésion des amas d'après les conditions de réalisation de l'expérience (Hackley et Anderson 1989). L'influence d'un facteur quelconque d'anisotropie sur la structure des agrégats peut également être directement étudiée par simulation numérique; d'une manière générale, on constate que l'introduction d'un effet de polarité entre les particules élémentaires du modèle implique une diminution de la dimension fractale des agrégats obtenus (Mors et al. 1987 - Meakin et al. 1987).

Finalement, la dimension fractale perd toute signification de mécanisme de croissance dès qu'une restructuration des agrégats peut être mise en évidence. Les différents modèles d'agrégation présentés supposent que les particules ou amas s'immobilisent et restent irréversiblement fixés à leur position de collage lors de la construction de l'agrégat. On peut montrer que la simple formation d'un deuxième point de contact avec l'agrégat par rotation des amas autour du point d'attache initial, augmente sensiblement la valeur de  $D_f$  et contrarie ainsi l'identification du processus de croissance (Jullien et Meakin 1989 - Adachi et Ooi 1990). En dehors des restructurations d'origine hydrodynamique précédemment décrites dans le paragraphe IV-2-2-3-2, de tels réarrangements se produisent principalement au cours du vieillissement des floccs. L'organisation de la structure simulée ne repose en effet sur aucun critère d'équilibre, et une multiplication des contacts interparticulaires semble thermodynamiquement favorable. Aubert et Cannell observent notamment une forte densification ( $D_f = 2.08$ ) d'agrégats de silice colloïdale formés par coagulation rapide ( $D_f = 1.75$ ), la valeur finale de la dimension fractale se révélant ici particulièrement ambiguë puisqu'elle indique normalement un collage d'amas limité par l'adhésion (Aubert et Cannell 1986).

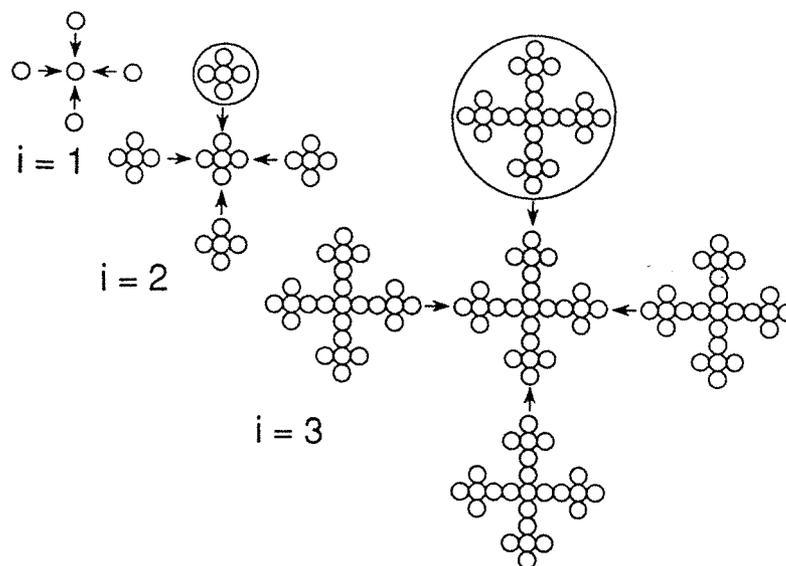
#### **IV-3-1-2 Rôles respectifs de la silice et du flocculant dans la détermination de la structure**

Contrairement aux expériences d'agrégation présentées dans la littérature, la déstabilisation de la silice par un sel d'aluminium hydrolysé ne produit pas une structure d'agrégat d'un type déterminé qu'il est alors facile d'associer à l'un des mécanismes de croissance étudiés auparavant, mais génère plutôt une série de structures caractérisées par une dimension fractale évoluant continûment avec la concentration en flocculant (cf. paragraphe IV-2-2-1). Ce comportement particulier s'explique en fait aisément si l'on représente le floc sous la forme d'un assemblage hétérogène de billes de silice et de ponts d'aluminium polymériques dont la taille, la structure, et surtout le nombre, influencent l'organisation de l'agrégat considéré.

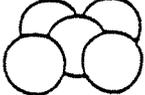
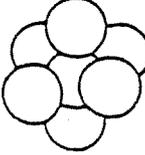
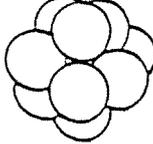
Aux faibles concentrations en aluminium, la RMN de  $^{27}\text{Al}$  à l'état solide a montré que l'essentiel des polycations Al se dépolymérise au contact de la silice pour donner des sites aluminosilicates de surface (cf. paragraphe III-3-2-1). Le développement de la structure de l'agrégat est alors en grande partie contrôlé par la disponibilité des polycations aluminiques à l'origine des ponts interparticulaires, mais dépend également dans une moindre mesure de la répartition des sites

précédents qui jouent le rôle de points d'ancrage pour les espèces floculantes. Une augmentation de la quantité de polycations Al adsorbés sur une bille de silice multiplie les possibilités de ramifier la structure de l'agrégat, et permet ainsi de rendre compte de la modification de la dimension fractale avec la concentration en floculant.

Ce phénomène de structuration peut être modélisé de manière relativement simple: on dispose autour d'une particule choisie comme origine, un ensemble de  $n$  particules identiques selon un schéma déterminé. L'objet obtenu est assimilé à une nouvelle particule, et on répète l'opération précédente jusqu'à ce qu'un agrégat fractal autosimilaire soit formé (figure IV-10). On construit alors de cette façon une suite de structures différentes en faisant varier le nombre  $n$ . Le tableau IV-3 montre les motifs élémentaires des agrégats fabriqués avec  $n = 2, 4, 6$  et  $10$  particules, ainsi que les dimensions fractales correspondantes. Le mode de construction utilisé détermine une limite inférieure et une limite supérieure de  $D_f$  respectivement égales à 1 et 2.26, cette dernière valeur étant calculée pour un arrangement maximal de 12 particules autour de la particule centrale de départ (Dumont et al. 1990). La méthode proposée permet donc de simuler une évolution de la dimension fractale des agrégats dans un intervalle compris entre 1 et 2.26, que l'on peut raisonnablement comparer au domaine de variation de  $D_f$  [1.4;2.1] mesuré par diffusion de la lumière pour les floes de silice/Wac HB (cf. paragraphe IV-2-2-1).

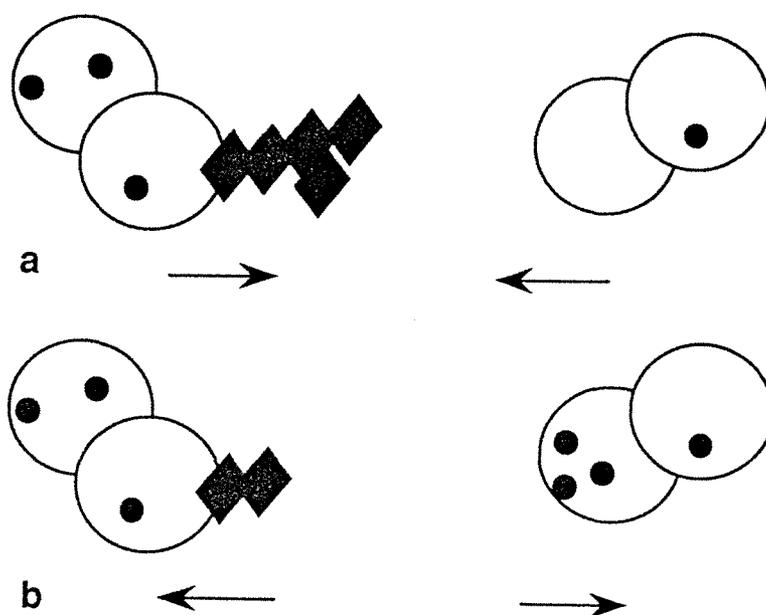


**Figure IV-10:** Application de la méthode itérative de construction d'un agrégat fractal autosimilaire au cas où  $n = 4$  particules sont fixées suivant une symétrie orthogonale sur la particule origine.

n	D <sub>f</sub>	Motif élémentaire
2	1.0	
4	1.46	
6	1.77	
10	2.09	

**Tableau IV-3:** Motifs élémentaires et dimensions fractales des agrégats construits en disposant  $n = 2, 4, 6$  et  $10$  particules autour d'une particule centrale origine.

Il semble toutefois plus approprié d'interpréter la valeur asymptote  $D_f = 2.15$  par une agrégation d'amas limitée par l'adhésion. Un polymère d'aluminium attaché à un premier agrégat est en effet détruit chaque fois qu'il est mis en contact avec la surface nue d'une bille de silice appartenant à un autre agrégat. La formation d'un pont d'aluminium hydrolysé entre deux amas suppose donc une ou plusieurs tentatives d'accrochement préalables, qui peuvent être correctement décrites par une probabilité de collage voisine de zéro (figure IV-11). Dans ce contexte, la dimension fractale  $D_f \sim 1.7$  obtenue pour les floccs de silice/ $\text{FeCl}_3$  (Quienne 1989) s'expliquerait par une agrégation d'amas contrôlée par la diffusion, et indiquerait l'absence de réaction entre la silice et les polycations Fe. La modification progressive de la structure des agrégats étudiés proviendrait donc d'une double limitation (nombre et adhésion des espèces flocculantes) induite par la consommation de surface de l'aluminium. Une telle analyse admet implicitement que l'on néglige l'effet d'éventuelles restructurations, mais cette hypothèse paraît satisfaisante au vu des résultats de réagitation des suspensions flocculées exposés dans le paragraphe IV-2-2-3-2.



**Figure IV-11:** Représentation schématique de la mise en contact d'un agrégat comportant un polymère d'aluminium hydrolysé (losanges) avec la surface nue d'une bille de silice appartenant à un deuxième agrégat;

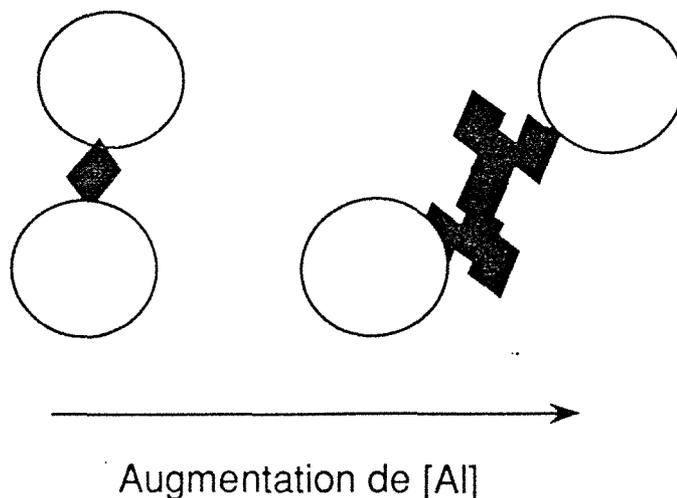
*a/ collision entre les amas.*

*b/ séparation des agrégats après la réaction aluminium-silice et la formation des sites aluminosilicatés (cercles).*

Comme l'interprétation des données obtenues par diffusion de la lumière se réfère uniquement à des phénomènes de surface, il semble logique qu'une évolution similaire de la dimension fractale se produise à l'échelle semi-locale. Les mesures effectuées par diffusion des rayons X aux petits angles montrent cependant une légère baisse de la valeur de  $D_f$  en présence d'un excès de flocculant, et permettent d'envisager l'existence d'un second phénomène structurant dans ce domaine de concentrations. L'hypothèse la plus immédiate est de supposer que la réaction de surface Al/Si n'étant plus limitante, l'agrégation devient principalement contrôlée par le transport des amas, et doit donc déboucher sur des flocs de dimension fractale plus proche de 1.8. L'inflexion particulièrement nette autour de cette valeur de la courbe  $D_f = f([Al])$  déterminée à pH 8.0 par diffusion de la lumière, ainsi que l'affinité plus forte de l'aluminium pour la silice à ce pH, pourraient éventuellement témoigner d'une telle influence (cf. figure IV-6).

On peut également imaginer qu'aux fortes concentrations, la taille des ponts d'aluminium polymérique devienne suffisamment importante pour que la structure propre du flocculant influe sur l'organisation des particules de silice dans le floc

(figure IV-12). Dans ce cas, la dimension fractale de l'agrégat doit tendre progressivement vers celle du polymère Al. En effet, si l'on augmente encore la concentration en aluminium, la floculation se résume en fin de compte à recouvrir le précipité d'aluminium hydrolysé par les particules de silice, ce qui revient à identifier structure du floc et structure du polymère Al d'après la définition de la dimension fractale présentée dans le paragraphe IV-1-2. Notons que si la valeur de  $D_f$  associée à l'espèce floculante dépasse 1.5, les particules de silice ne peuvent pénétrer et décrire l'ensemble de la structure du polymère Al, et la dimension fractale du floc résultant est nécessairement inférieure à celle du précipité alumineux (van Damme et Levitz 1986).



**Figure IV-12:** *Influence de la structure propre de l'espèce floculante sur l'arrangement des particules au sein de l'agrégat.*

Plusieurs résultats de la littérature suggèrent qu'une plus grande quantité d'aluminium hydrolysé se trouve intercalée entre les particules colloïdales dans le domaine des fortes concentrations en floculant: Bache et al. observent par exemple que la densité effective des floccs obtenus par addition de sulfate d'aluminium à une suspension de granulés de farine de riz, diminue avec le dosage en floculant au delà d'une concentration dite optimale (Bache et al. 1994). De même, Bottero et al. constatent que le nombre de particules contenues dans un volume élémentaire de floc de silice/PCBA( $r=2.5$ ), décroît lorsque la floculation est effectuée avec un excès de sel d'aluminium (Bottero et al. 1990). Il semble donc plausible qu'une modification de l'ordre local des billes de silice puisse être induite par la présence de ces "paquets" d'hydroxyde d'aluminium interparticulaires, d'autant que ce type de structuration a récemment été démontré par Wong et al. sur des floccs de silice/copolymère d'acrylamide-aminoéthylacrylate (Wong et al. 1988a - 1988b).

#### **IV-3-2 INFLUENCE DES CONDITIONS DE FLOCCULATION SUR LA STRUCTURATION DU FLOC**

Etudier l'effet des différents paramètres de la floculation sur la structuration des agrégats revient alors à préciser leur influence relative sur les réactions de formation des espèces floculantes et des sites aluminosilicatés. Ainsi, la possibilité de faire réagir une quantité d'aluminium plus importante avec la surface de la silice en milieu basique (cf. paragraphe III-2-2-1), explique que le développement de la structure des agrégats s'effectue sur un domaine de concentration en flocculant plus étendu à pH 8.0. Une augmentation du pH de la suspension détermine également une hydrolyse plus rapide du flocculant avec apparition concomitante de polymères Al de plus grande taille, mais l'influence de ce second facteur sur la courbe  $D_f = f([Al])$  obtenue à pH 8.0 semble être oblitérée par la forte consommation de surface observée à ce pH.

Le rôle de la vitesse de mélange en tant qu'agent structurant s'interprète de façon similaire; d'après le paragraphe III-2-2-4, les espèces floculantes de grande taille formées à vitesse d'agitation lente limitent l'interaction aluminium-silice, et permettent la mise en place d'une phase de liaison d'aluminium polymérique plus importante qu'à vitesse d'agitation élevée. Aux faibles concentrations en flocculant, une diminution de la vitesse initiale de mélange se traduit donc par une augmentation du nombre de coordination moyen des billes de silice et de la dimension fractale des agrégats correspondants. En revanche, dans le domaine des fortes concentrations en flocculant, la présence de ponts d'aluminium hydrolysé de grande taille rend le floc plus sensible à la structure propre du polymère Al, et implique que l'on trouve une valeur de  $D_f$  plus faible lorsque la floculation est effectuée à vitesse d'agitation lente. Il est donc clair que les conditions hydrodynamiques de mélange ne participent qu'indirectement à l'élaboration de la structure des agrégats, ce qui est en fait conforme avec un processus d'agrégation contrôlé par l'adhésion des amas.

#### **IV-4 CONCLUSION**

En conclusion, la déstabilisation de la silice par un sel d'aluminium hydrolysé génère des agrégats de type fractal. L'arrangement des particules à l'intérieur du floc dépend principalement de la réaction Al/Si et des caractéristiques structurales du flocculant: la consommation d'aluminium par la surface de la silice contrôle l'adhésion des agrégats et tend à déterminer une dimension fractale égale

à 2.1, tandis que l'action structurante du polymère Al se manifeste essentiellement en présence d'un excès de flocculant et a pour effet de diminuer la valeur de  $D_f$ . Ces deux mécanismes de structuration sont mis en évidence dans des domaines de concentration en flocculant disjoints et à des échelles de taille différentes, et ne permettent donc pas de conclure à l'existence d'une structure de floc multifractale (cf. paragraphe IV-1-2).

On peut toutefois supposer que la taille des ponts interparticulaires d'aluminium hydrolysé varie au cours de la fabrication du floc, et que l'influence de la structure propre du flocculant est plus importante aux échelles de taille supérieures; les valeurs de dimension fractales proches de 1.9 obtenues par une méthode de sédimentation sur un système similaire (Ludox HS/PAC), semblent en accord avec une telle hypothèse (Smoczyński 1994). La vitesse de mélange ne joue qu'un rôle mineur dans l'organisation de la structure, et l'obtention de floccs denses à vitesse d'agitation élevée s'explique plutôt par la formation d'espèces flocculantes de petite taille que par un phénomène d'origine purement hydrodynamique. Finalement, les effets structurants "contraires" de la consommation de surface et du flocculant, impliquent que l'on obtienne des agrégats de compacité maximale pour un dosage particulier et caractéristique de l'échelle considérée.

## CHAPITRE V

### GRANULOMETRIE DES FLOCS FORMES

#### V-1 INTRODUCTION

Par définition, l'agrégation a pour but d'augmenter la taille des particules; il est donc d'usage de juger de la qualité de celle-ci par une mesure de la dimension des floccs obtenus en fin d'agitation. Cependant, comme l'état final de la suspension flocculée ne renseigne nullement sur les étapes intermédiaires de formation des agrégats, il a paru intéressant d'étendre l'étude de la granulométrie des floccs à l'ensemble de l'expérience de flocculation.

#### V-2 PHASE DE CROISSANCE DU FLOCC

##### V-2-1 DEFINITION DES PARAMETRES DE CARACTERISATION DE LA PHASE DE CROISSANCE

La figure V-1 représente quelques unes des courbes de distribution granulométrique obtenues lors de l'agrégation de la silice par le Wac HB dans les conditions de mélange suivantes: pH 5.5 -  $[Al] = 1.08 \cdot 10^{-4}$  mol/l - vitesse d'agitation = 60 trs/min. On observe que ces différentes courbes sont monomodales, non symétriques, et peuvent être déduites les unes des autres au moyen de simples translations suivant l'axe des abscisses. Cette dernière propriété, caractérisée par l'impression visuelle d'une onde en mouvement qui est communiquée lorsque l'on considère l'évolution de la répartition en taille des floccs avec le temps d'agitation, montre que la forme de la distribution granulométrique se conserve au cours de l'agrégation.

Le diamètre modal  $D_m$  des courbes précédentes est repéré en ajustant une loi de type log-normale à la distribution granulométrique des floccs de manière à faire coïncider les positions des maxima des deux répartitions considérées. Cette opération, illustrée sur la figure V-2, permet également d'évaluer l'asymétrie de la courbe expérimentale à partir du pourcentage en surface de la distribution granulométrique décrite par la loi de densité log-normale. Le paramètre de forme

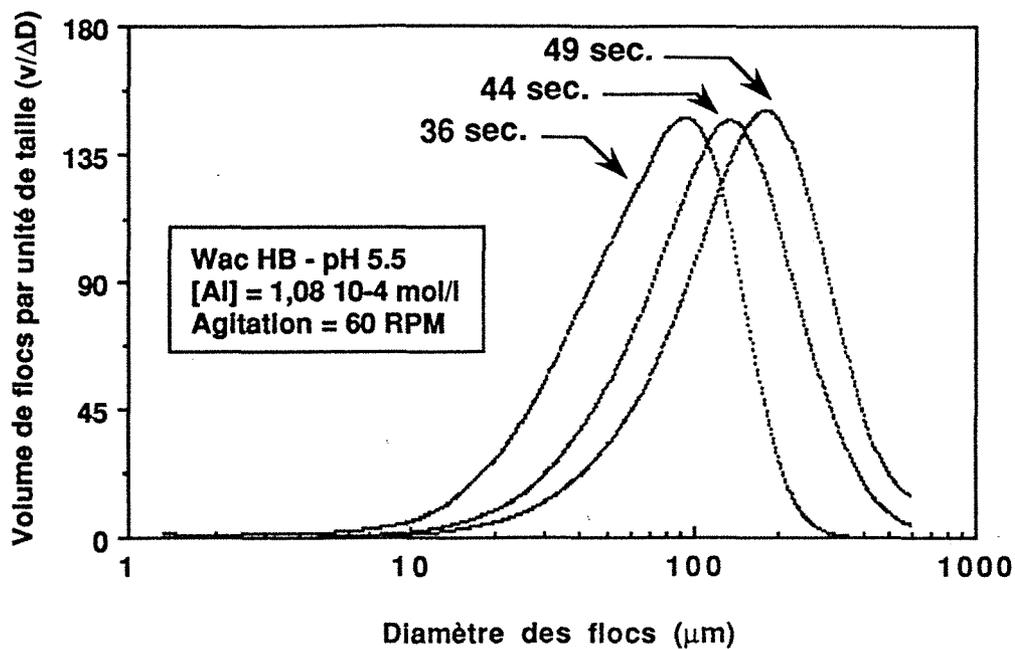


Figure V-1: Courbes de répartition en taille obtenues durant la phase de croissance des floccs; la forme de la distribution granulométrique se conserve au cours du temps.

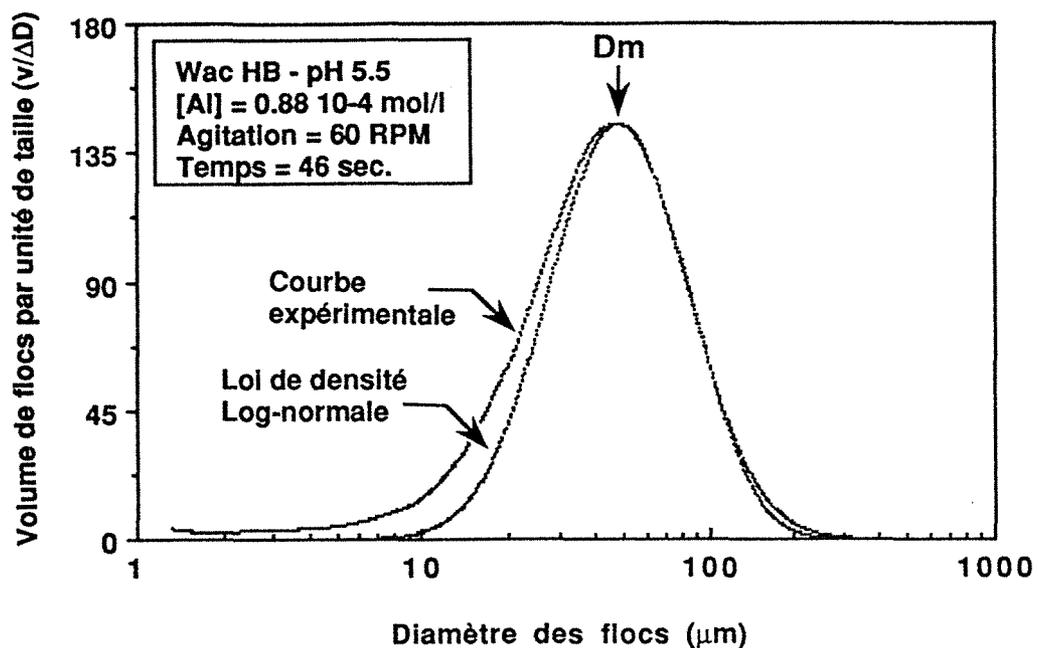
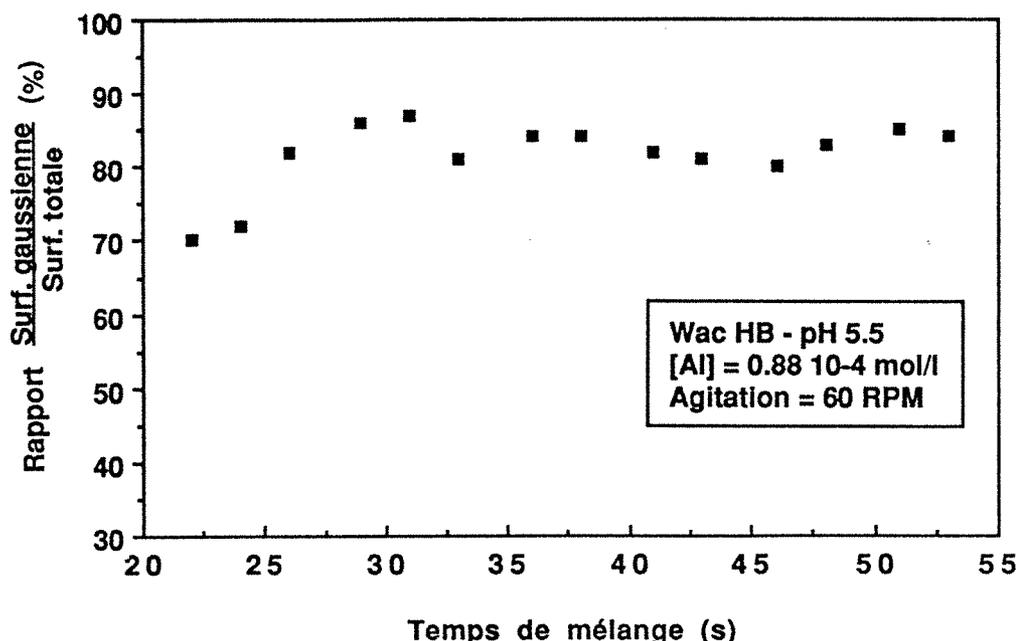


Figure V-2: Ajustement de la répartition en taille expérimentale par une loi de densité log-normale.

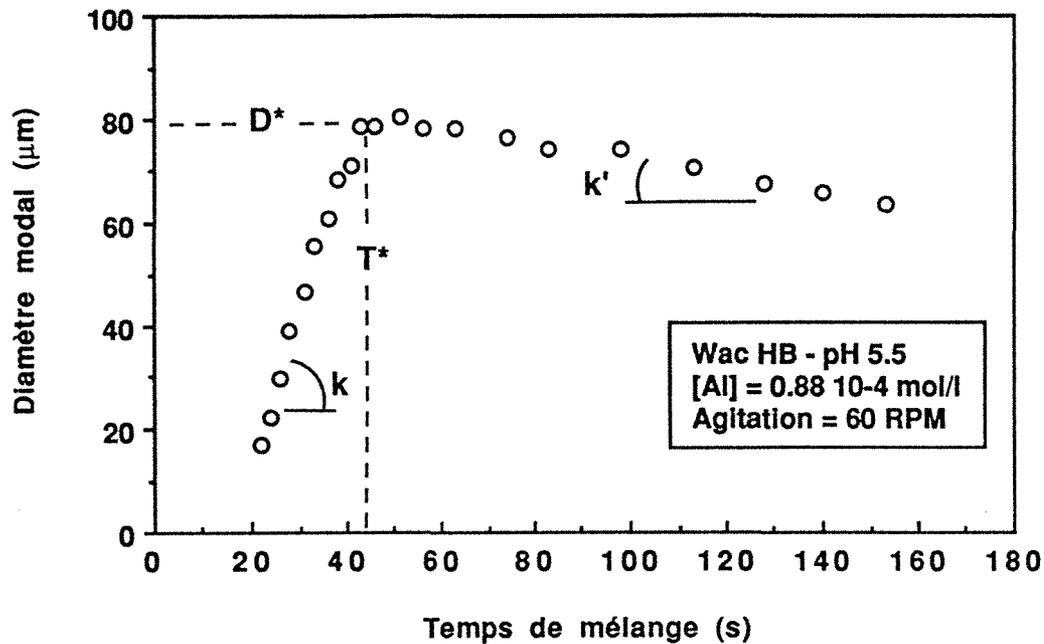
ainsi défini montre une valeur à peu près constante en fonction du temps d'agitation (figure V-3), et confirme donc la similitude des courbes de distribution granulométrique obtenues pendant la phase de croissance des floccs. Il faut cependant remarquer que ce rapport de surfaces dépend directement de la variance de la densité log-normale associée à la répartition de taille expérimentale, et ne peut par conséquent être utilisé pour comparer la forme de populations de floccs résultant de conditions de mélange différentes.



**Figure V-3:** Evolution du paramètre de forme de la distribution granulométrique en fonction du temps d'agitation.

La figure V-4 montre l'évolution en fonction du temps d'agitation du diamètre modal  $D_m$  d'une silice flocculée à pH 5.5 avec une concentration en Wac HB égale à  $0.88 \cdot 10^{-4}$  mol/l et une séquence d'agitation 60/60. On constate que la phase de croissance du flocc correspond à une augmentation linéaire de  $D_m$  avec le temps de mélange, et qu'une phase de fragmentation également caractérisée par une relation proportionnelle lui succède immédiatement. La croissance et la rupture du flocc peuvent donc être représentées par des droites d'équation  $D_m = k t$  et  $D_m = -k' t$  où les coefficients  $k$  et  $k'$  désignent respectivement une vitesse d'agrégation et une vitesse de désagrégation. Le couple  $(D^*, T^*)$  est alors défini par le point d'intersection des droites précédentes, et indique les valeurs du diamètre modal et du temps d'agitation pour lesquelles le changement de régime d'agrégation est observé. Un laps de temps d'une quinzaine de secondes précède la première mesure de diamètre, et comprend non seulement le temps de croissance de l'agrégat au-delà de la coupure granulométrique de  $1.2 \mu\text{m}$  imposée par les

conditions de la mesure, mais également le temps de résidence du floc à l'intérieur du réacteur, et surtout le temps de transfert de la suspension floculée à la cellule du granulomètre (~ 12 sec.). La valeur du temps utilisée en abscisse - et par suite  $T^*$  - intègre le décalage précédent, et ne représente donc pas la durée exacte du mélange effectué dans le réacteur.



**Figure V-4:** Evolution en fonction du temps du diamètre modal  $D_m$ ; définition des paramètres  $D^*$ ,  $T^*$ ,  $k$  et  $k'$ .

## V-2-2 INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA FLOCCULATION SUR LA CROISSANCE DU FLOC

### V-2-2-1 Concentration en flocculant

La comparaison des courbes de distribution granulométrique de floccs obtenues dans les mêmes conditions de pH et d'agitation (pH = 5.5 - séquence 60/60), et avec des concentrations en aluminium égales à  $0.88 \cdot 10^{-4}$  mol/l et  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/l (figures V-2 et V-5), montre qu'une augmentation importante du dosage en flocculant ne modifie pas la forme de la répartition monomodale lors de la croissance des floccs.

On observe par contre, à partir d'une concentration en aluminium notée  $C^*$ , la mise en place d'une distribution granulométrique bimodale en début de phase de fragmentation. L'ajustement des courbes expérimentales correspondantes à

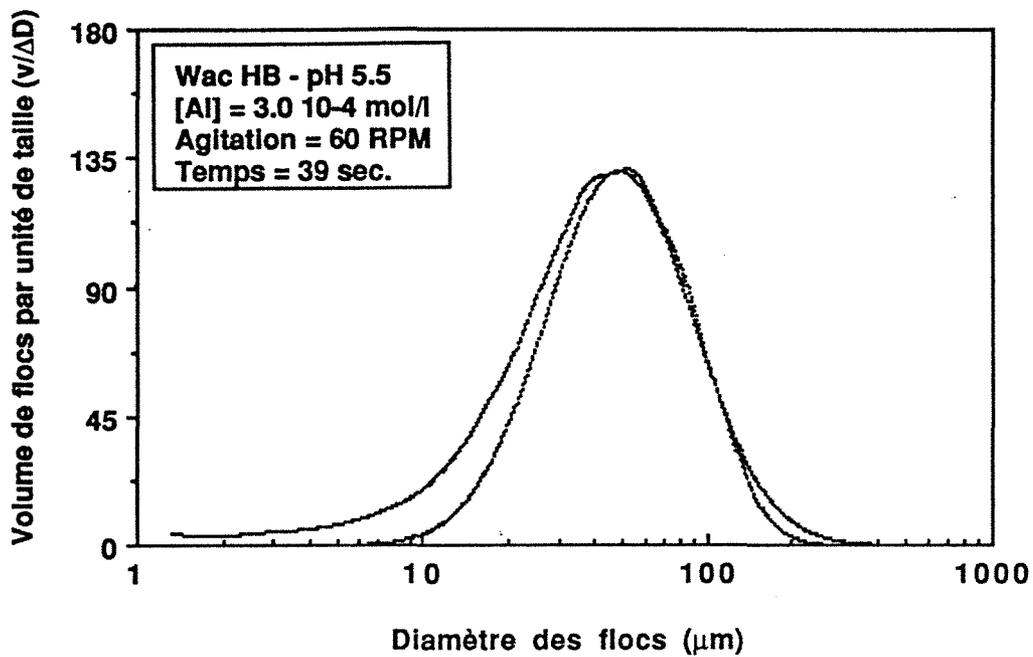


Figure V-5: Influence de la concentration en flocculant sur la forme de la distribution granulométrique des agrégats.

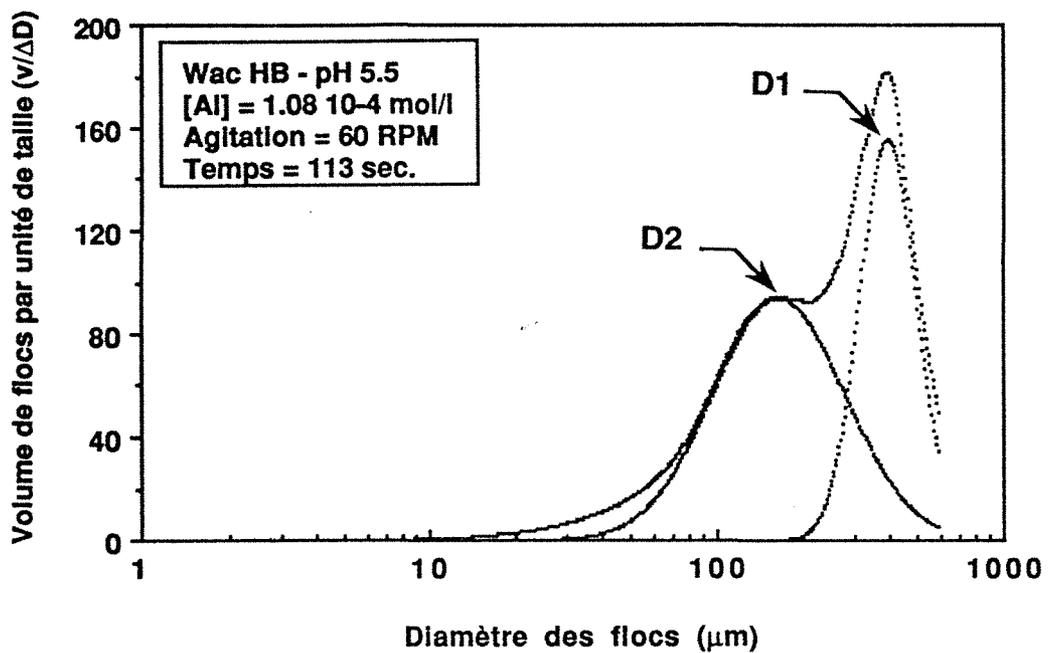
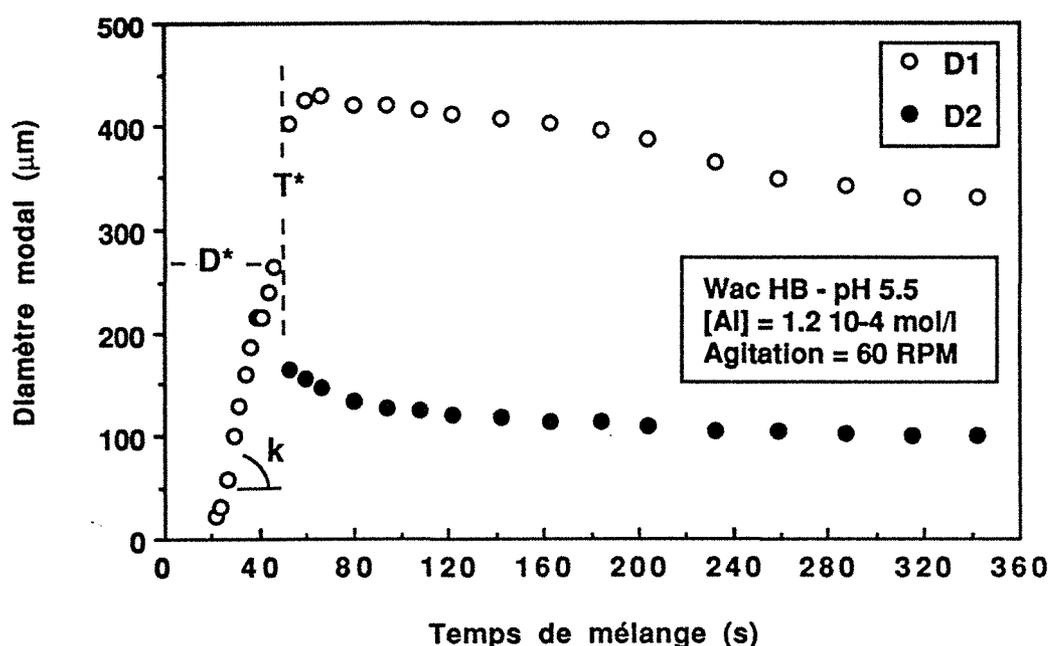


Figure V-6: Exemple de répartition en taille bimodale obtenue en début de phase de fragmentation lorsque  $[Al] \geq C^*$ .

l'aide de lois de densité log-normale permet alors d'individualiser les deux populations de floccs et de les représenter par leurs diamètres moyens  $D_1$  et  $D_2$  (figure V-6).

La figure V-7 montre le résultat de telles décompositions en fonction du temps d'agitation pour une concentration en aluminium égale à  $1.2 \cdot 10^{-4}$  mol/l: on constate que la distribution granulométrique monomodale de la phase de croissance se scinde brusquement en deux nouvelles populations sans que le pas de mesure utilisé ne permette de préciser leur origine respective.  $T^*$  définit dans ce cas l'instant de cette séparation alors que  $D^*$  représente le dernier diamètre mesuré pour la répartition monomodale.



**Figure V-7:** Evolution en fonction du temps du diamètre modal des différentes populations de floccs distinguées lorsque  $[Al] \geq C^*$ .

Les différentes valeurs de  $D^*$ ,  $T^*$ ,  $D_1(1)$  et  $D_2(1)$ , où  $D_1(1)$  et  $D_2(1)$  désignent les premiers diamètres déterminés pour les deux populations de floccs obtenues après  $T^*$ , sont reportées dans le tableau V-1 en fonction de la concentration en flocculant. Dans les conditions de mélange considérées (pH 5.5 - agitation 60 trs/min), la concentration en aluminium  $C^*$  pour laquelle se manifeste une discontinuité dans l'évolution des diamètres, est comprise entre  $0.88$  et  $1.08 \cdot 10^{-4}$  mol/l. L'apparition de deux populations en fin de phase de croissance semble alors coïncider avec l'obtention d'un diamètre  $D^*$  supérieur à la valeur minimale de  $160 \mu\text{m}$  déterminée pour  $D_2(1)$ . Au-delà de  $C^*$ , l'ajout de flocculant ne se traduit plus, au

temps  $T^*$ , que par une légère augmentation de la taille des floccs des différentes populations distinguées.

Concentration en Flocculant ( $\times 10^{-4}$ mol/l)	$T^*$ (sec.)	$D^*$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_2(1)$	$D_1(1)$
0,72	55	17	-	-
0,88	43	80	-	-
1,08	50	225	161	390
1,20	46	265	164	403
1,56	41	254	165	419
1,92	38	328	176	464
3,00	50	287	220	489

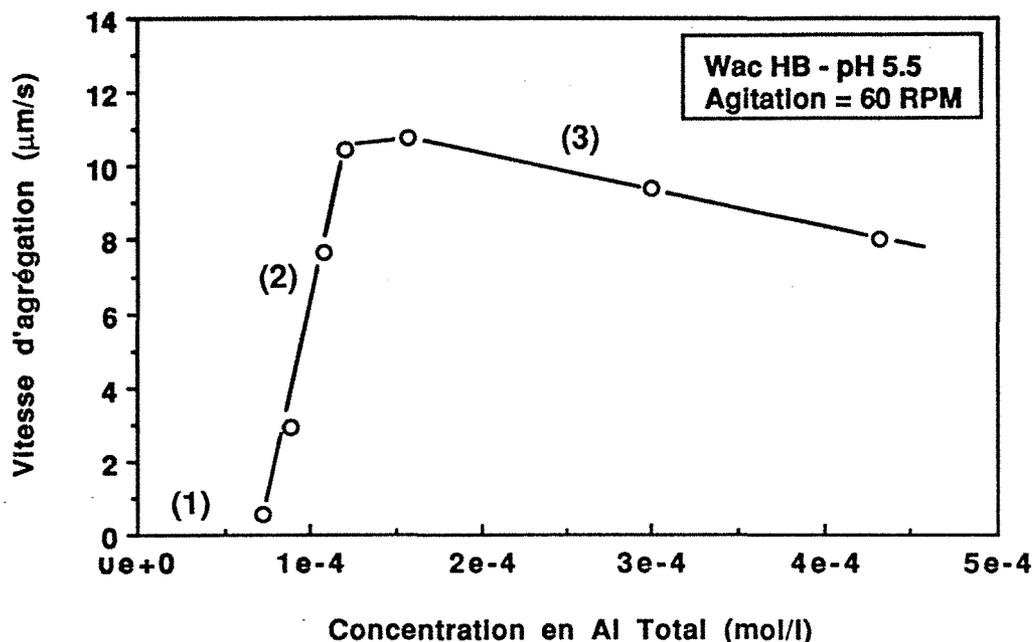
**Table V-1:** Influence de la concentration en aluminium sur la valeur des paramètres  $T^*$ ,  $D^*$ ,  $D_2(1)$ , et  $D_1(1)$ .

Le paramètre  $T^*$  reste à peu près constant et oscille autour d'une valeur moyenne de 46 secondes pour l'ensemble des concentrations en aluminium étudiées (Tableau V-1); l'augmentation du diamètre  $D^*$  avec le dosage en flocculant s'accompagne donc nécessairement d'une variation équivalente de la vitesse d'agrégation.

La figure V-8 montre l'évolution de la cinétique de croissance des floccs en fonction de la concentration en Wac HB. Trois régimes d'agrégation peuvent être distingués sur cette courbe: pour les concentrations en aluminium inférieures à  $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol/l, le diamètre des agrégats formés ne dépasse pas la taille minimale de  $1.2 \mu\text{m}$  mesurable par le granulomètre et aucune vitesse d'agrégation ne peut alors être déterminée. Entre  $7.2 \cdot 10^{-5}$  et  $1.2 \cdot 10^{-4}$  mol/l, la vitesse d'agrégation augmente linéairement; la droite correspondante ne passe cependant pas par l'origine des abscisses ce qui suppose l'existence d'un mode d'agrégation spécifique aux faibles concentrations en flocculant.

En effet, pour  $[\text{Al}] < 7.2 \cdot 10^{-5}$  mol/l, la réaction de formation des sites aluminosilicatés de surface constitue le phénomène prépondérant de l'agrégation (cf. paragraphe III-2-2-2), et la redistribution concomitante des espèces flocculantes sur les différentes particules de la suspension doit ralentir d'autant la croissance des agrégats. Au-delà de cette concentration de  $7.2 \cdot 10^{-5}$  mol/l, l'hétérofloculation

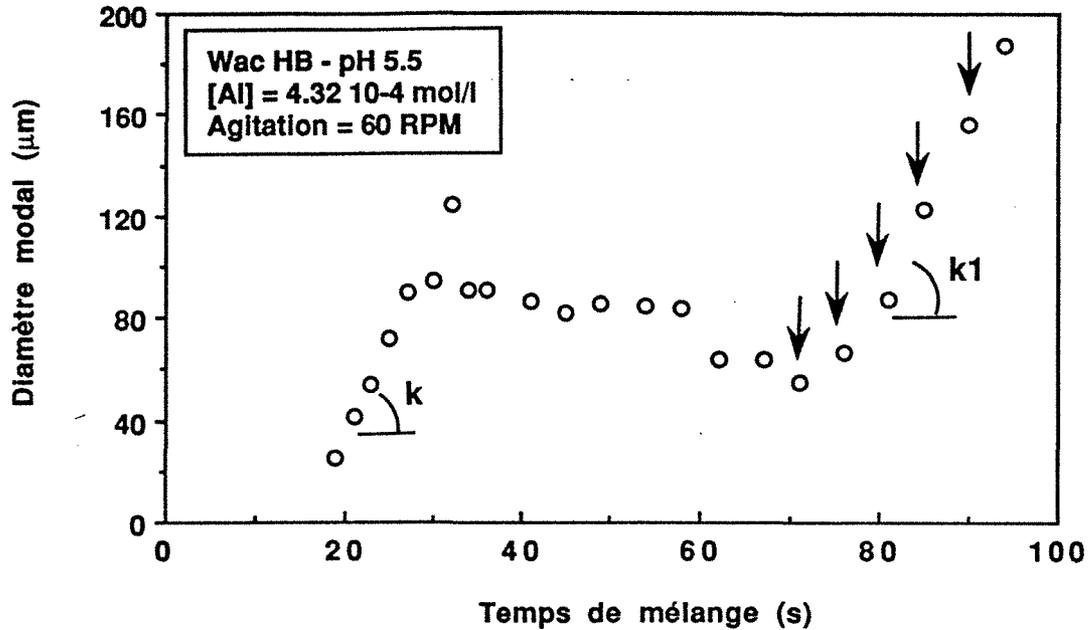
de la silice n'est plus limitée que par le nombre des polycations Al à l'origine des ponts interparticulaires, et la vitesse d'agrégation devient par conséquent proportionnelle à la quantité de flocculant mise en œuvre.



**Figure V-8:** Influence de la concentration en aluminium sur la vitesse d'agrégation des floccs.

Cette vitesse d'agrégation se stabilise puis décroît pour une concentration en aluminium supérieure à  $1.6 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Dans ce domaine particulier de concentrations, l'étude de la courbe représentant le diamètre modal  $D_m$  en fonction du temps de mélange montre qu'une deuxième phase de croissance succède à la phase normale de fragmentation des floccs (figure V-9). L'observation conjointe du pH de la suspension révèle que l'achèvement de la période initiale de croissance coïncide avec l'obtention d'une valeur de pH inférieure à 5, tandis que la deuxième phase d'agrégation débute avec le réajustement du pH. Les flèches représentées sur la figure V-9 indiquent les différents ajouts de soude 1M effectués au cours de cette période.

Le pH joue par conséquent le rôle de facteur limitant pour la floculation. L'arrêt prématuré de l'agrégation peut provenir d'une modification de la spéciation de l'aluminium au dessous de pH 5 qui donnerait lieu à la formation d'espèces aluminiques inefficaces pour la floculation, ou encore de la difficulté à fixer l'aluminium sous forme tétracoordonnée à la surface de la silice en milieu acide (cf. paragraphes III-3-1-1 et III-3-1-2).



**Figure V-9:** Exemple d'évolution en fonction du temps du diamètre modal de la distribution granulométrique des floes aux concentrations en aluminium supérieures à  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  et à pH 5.5.

#### V-2-2-2 pH initial de la suspension.

La plupart des observations précédentes peuvent être renouvelées lorsque l'on modifie le pH initial de floculation. Ainsi, l'agrégation des particules se déroule à pH 8.0 sous la forme d'une distribution granulométrique monomodale de forme similaire à celle obtenue à pH 5.5 dans les mêmes conditions de mélange (figures V-10a et V-10b); l'évolution du diamètre modal en fonction du temps d'agitation suit une loi linéaire, et il est également possible de déterminer à pH 8.0, une concentration critique  $C^*$  à partir de laquelle la phase de fragmentation débute par une séparation en deux populations de floes (figures V-10c et V-10d).

La formation d'agrégats de taille plus importante en milieu basique ne permet toutefois pas d'estimer l'ensemble des paramètres définis à pH 5.5 pour chaque concentration en aluminium étudiée à pH 8.0. La figure V-11 montre par exemple le résultat des mesures de granulométrie obtenues au cours de l'agrégation du Ludox HS en utilisant une concentration en Wac HB égale à  $3.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  et une agitation de 60 trs/min. On constate que la taille maximale de  $600 \mu\text{m}$  mesurable par le Malvern Autosizer est très rapidement atteinte et même dépassée, et que la courbe correspondante ne donne donc pas accès aux valeurs

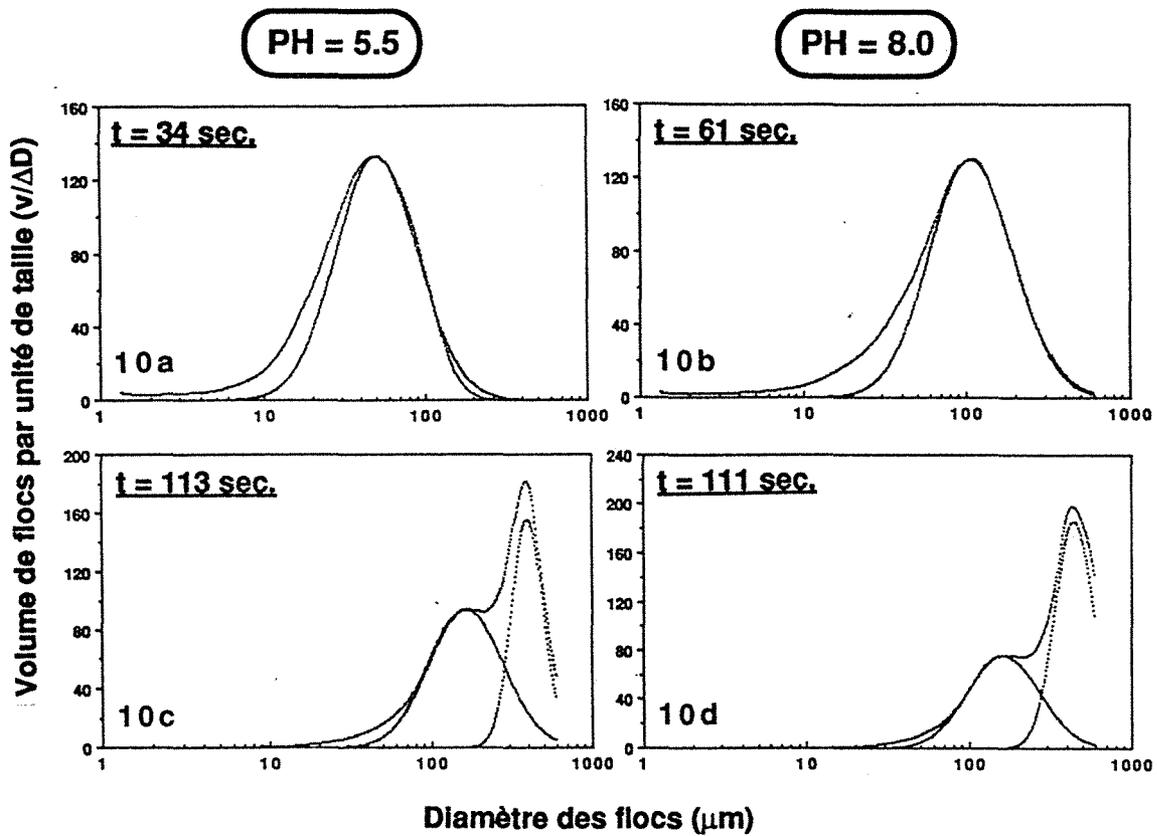


Figure V-10: Influence du pH sur la forme des courbes de répartition en taille des agrégats. 10a et 10c: pH 5.5,  $[Al] = 1.6 \cdot 10^{-4} M$  - 10b et 10d: pH 8,  $[Al] = 3.0 \cdot 10^{-4} M$ .

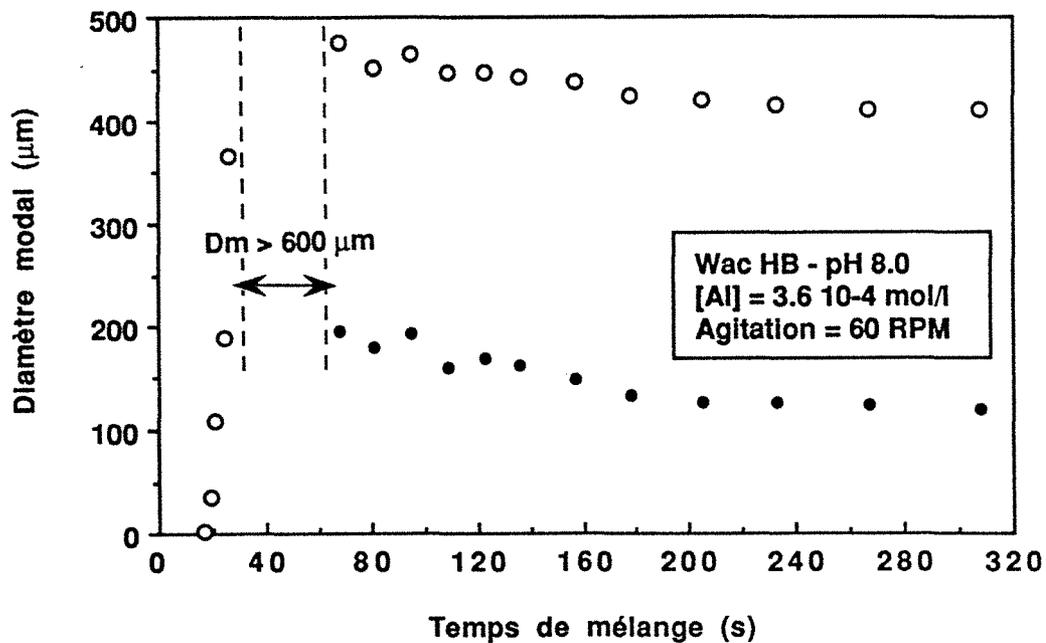
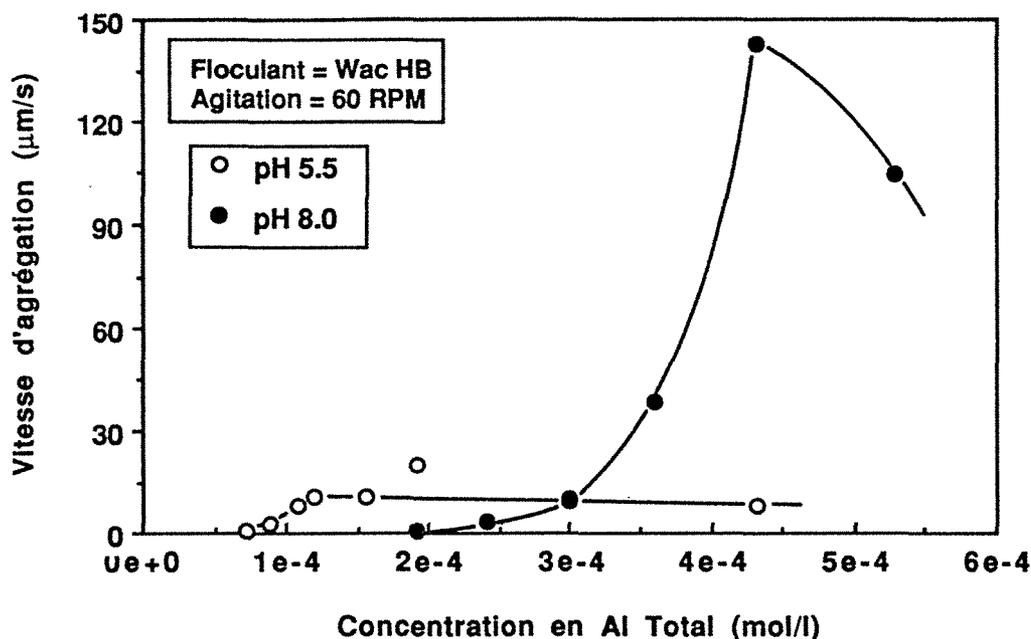


Figure V-11: Exemple de courbe Diamètre modal - Temps d'agitation obtenue à pH 8.0.

exactes de  $T^*$  et  $D^*$ . La même difficulté se reproduit pour la plupart des concentrations en aluminium considérées à ce pH, et empêche de vérifier que  $T^*$  est constant avec une variation du dosage en flocculant.

Les différentes valeurs de vitesse d'agrégation obtenues aux deux pHs de l'étude avec une agitation de 60 trs/min sont reportées sur la figure V-12. On remarque tout d'abord que le domaine de concentrations en aluminium pour lequel aucune agrégation n'est détectée par la méthode de granulométrie employée, s'agrandit notablement à pH 8.0, et témoigne de la plus grande consommation de flocculant à la surface des particules de silice observée par RMN de  $^{27}\text{Al}$  en milieu basique (cf. paragraphe III-2-2-1). La vitesse d'agrégation augmente ensuite à peu près exponentiellement avec la concentration en flocculant sans qu'une portion linéaire équivalente à celle distinguée à pH 5.5, puisse être clairement mise en évidence à pH 8.0. On doit cependant noter que l'intervalle de temps entre deux mesures consécutives est trop important à ce pH pour permettre une détermination précise et fiable de la vitesse d'agrégation (cf. figure V-11).



**Figure V-12:** Comparaison des courbes Vitesse d'agrégation - Concentration en aluminium déterminées à pH 5.5 et à pH 8.0.

La vitesse de croissance du floc est en moyenne nettement plus élevée à pH 8.0. La formation d'espèces flocculantes plus volumineuses suffit pour expliquer ce résultat puisque, à nombre de collisions efficaces égal, le diamètre des floccs augmentera beaucoup plus vite avec de plus grandes liaisons interparticulaires. De plus, contrairement à la situation rencontrée à pH 5.5, la diminution du pH

observée lors de l'ajout du floculant à la suspension pourrait contribuer dans ce cas à accélérer le phénomène d'agrégation en réduisant les pertes d'aluminium sous forme de sites aluminosilicatés.

En conclusion, une variation du pH initial de floculation ne semble pas modifier le scénario de l'agrégation, mais les limitations de l'appareil de mesure ne permettent pas de le décrire aussi précisément en milieu basique.

### V-2-2-3 Vitesse de mélange

La figure V-13 présente le type de courbes granulométriques obtenues pendant les phases de croissance et de fragmentation lorsque la floculation est effectuée avec des vitesses d'agitation de 60 et 250 trs/min dans les mêmes conditions de pH et concentration en aluminium (pH 5.5 -  $[Al] = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l). On constate qu'une augmentation de l'énergie de mélange accentue sensiblement l'asymétrie de la répartition en taille monomodale, qui montre alors une "traîne" plus prononcée pour les petits diamètres de floes. La forme de cette courbe se conserve au cours du temps de croissance, et le changement de régime d'agrégation se caractérise également à 250 trs/min par l'apparition d'une distribution granulométrique multimodale au-delà d'une concentration critique  $C^*$ .

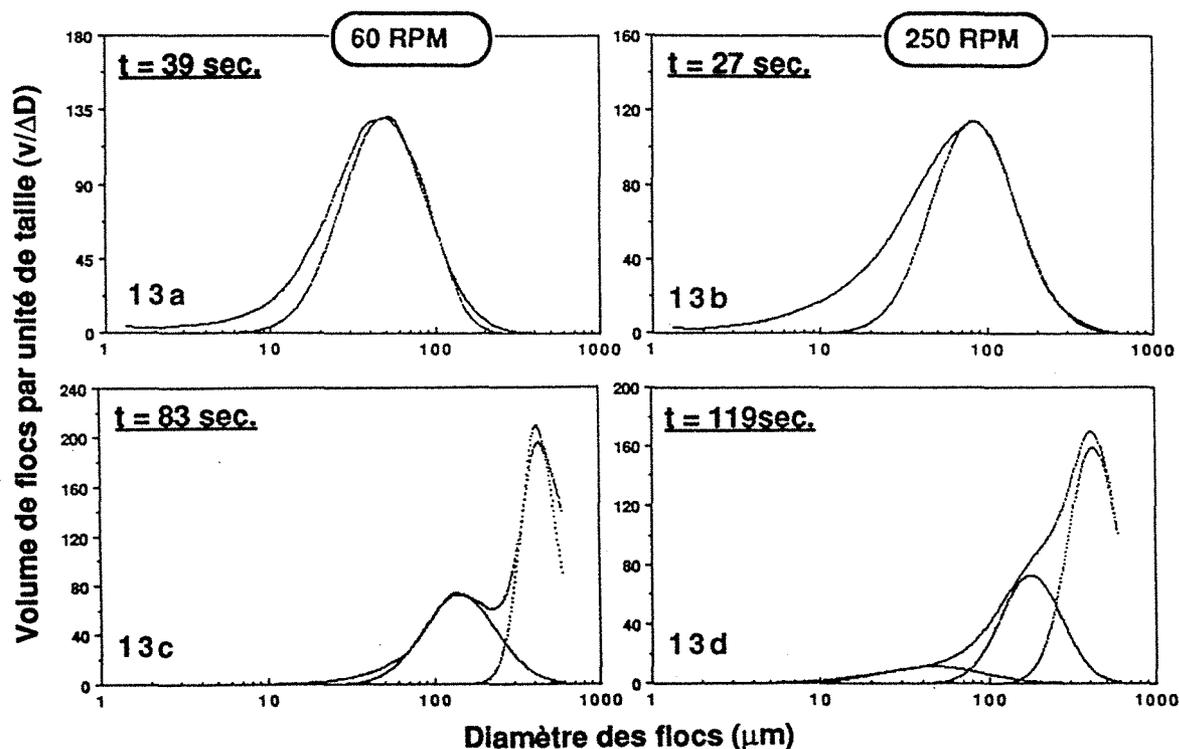


Figure V-13: Influence de la vitesse de mélange sur la forme des courbes de répartition en taille (pH 5.5 -  $[Al] = 3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l).

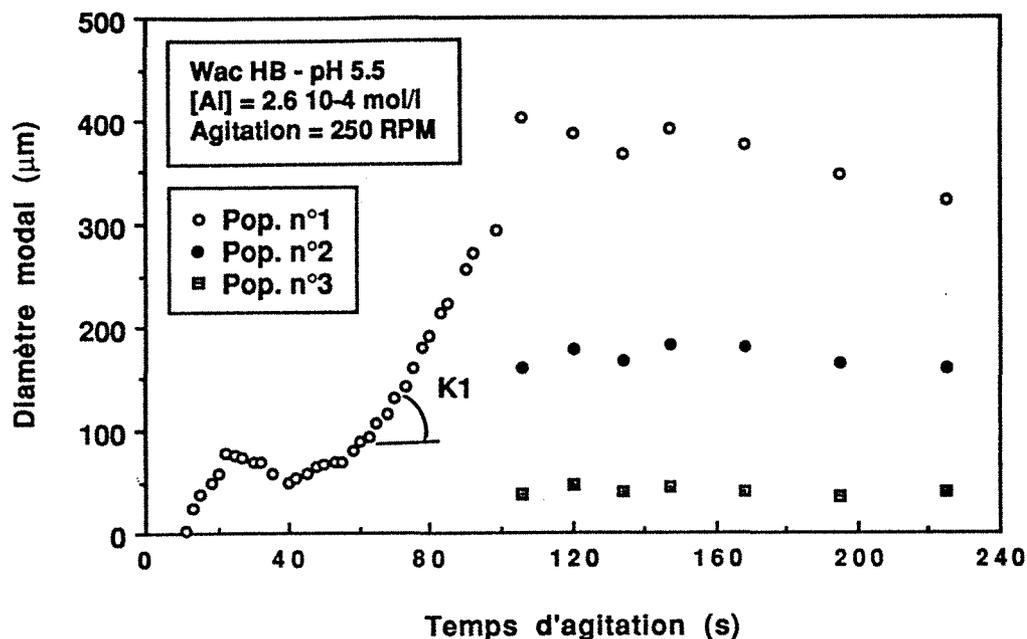
Trois populations de floccs peuvent être individualisées dans ce cas: on retrouve d'une part les deux familles d'agrégats à 160 et 360  $\mu\text{m}$  mises en évidence avec une agitation de 60 trs/min, et on remarque d'autre part une population supplémentaire de floccs de plus petite taille et de diamètre moyen égal à 40  $\mu\text{m}$ . Le tableau V-2 montre le nombre de populations observées au début de la période de fragmentation en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en flocculant à pH 5.5. On constate que des valeurs similaires de  $C^*$  sont obtenues pour les deux énergies de mélange considérées, et que l'augmentation de la vitesse d'agitation se manifeste donc essentiellement par la formation des agrégats de petite taille.

Concentration en Flocculant ( $\times 10^{-4}$ mol/l)	Nombre de Populations	
	60 trs/min	250 trs/min
0,72	1	1
0,84	-	1
0,89	1	1
0,96	-	1
1,08	2	-
1,20	2	3
1,56	2	-
1,92	2	3
2,64	-	3
3,00	2	3
3,60	-	3
4,32	2	3

**Table V-2:** Nombre de populations de floccs distinguées en début de phase de dégradation à pH 5.5 en fonction de la vitesse d'agitation et de la concentration en flocculant.

Les phénomènes de croissance et de rupture du flocc sont également décrits par des relations linéaires lorsque l'agitation du système est égale à 250 trs/min (figure V-14). Une vitesse d'agrégation et une vitesse de fragmentation peuvent

donc à nouveau être définies pour chacune des concentrations en aluminium utilisées (cf. paragraphe V-2-2).



**Figure V-14:** Exemple de courbe Diamètre modal - Temps d'agitation obtenue avec une vitesse de mélange de 250 trs/min, à pH 5.5, et à forte concentration en aluminium.

L'évolution à pH 5.5 de la vitesse d'agrégation en fonction de la concentration en flocculant est représentée sur la figure V-15 pour les vitesses d'agitation de 60 et 250 trs/min. Deux courbes d'allure semblable sont obtenues et les trois régimes d'agrégation distingués précédemment à 60 trs/min permettent également de rendre compte des variations observées à vitesse d'agitation plus élevée. La partie linéaire de la courbe montre une pente plus importante à 250 trs/min et atteste du plus grand nombre de collisions interparticulaires. De même, les valeurs de vitesse d'agrégation plus faibles déterminées en présence d'un excès de flocculant indiquent une homogénéisation plus rapide du pH, ce qui confirme l'existence de deux phénomènes de mélange superposés dans ce domaine de concentrations en aluminium (cf. figure V-14).

Une série d'essais complémentaires a été effectuée avec une concentration en aluminium de 9.6 10<sup>-5</sup> mol/l afin de préciser l'influence du gradient de vitesse moyenne  $G$  sur le coefficient de proportionnalité  $\mu$  de la relation  $V_{ag} = \mu [Al]$  établie entre 7.2 10<sup>-5</sup> et 1.2 10<sup>-4</sup> mol/l à pH 5.5. On peut ainsi vérifier que l'évolution du diamètre modal en fonction du temps d'agitation se représente par une droite pour chacune des vitesses d'agitation considérées (figure V-16).

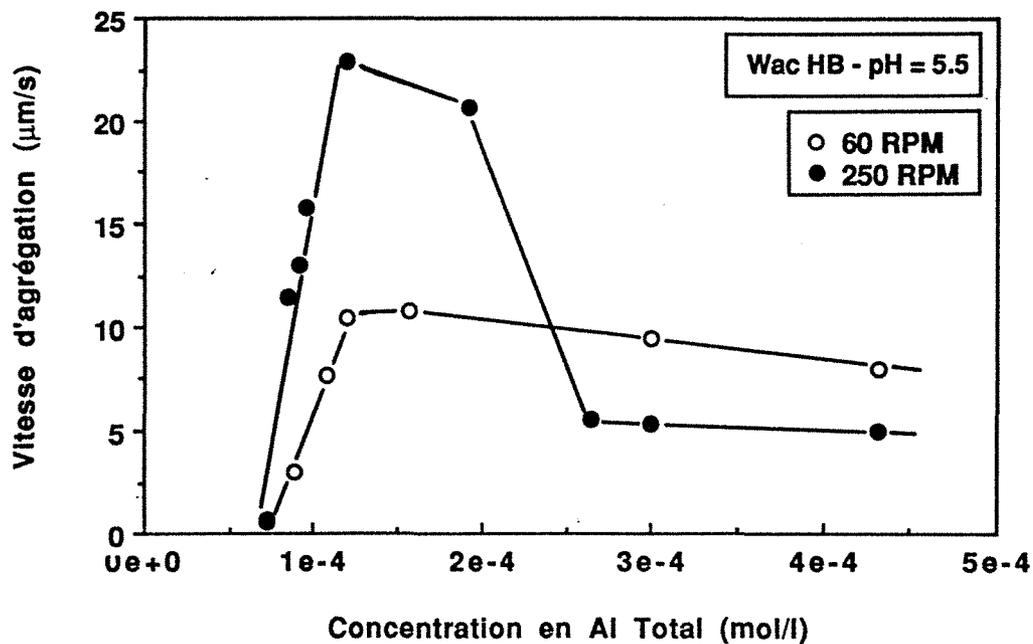


Figure V-15: Comparaison des courbes Vitesse d'agrégation - Concentration en aluminium obtenues à pH 5.5 avec des vitesses de mélange égales à 60 et 250 trs/min.

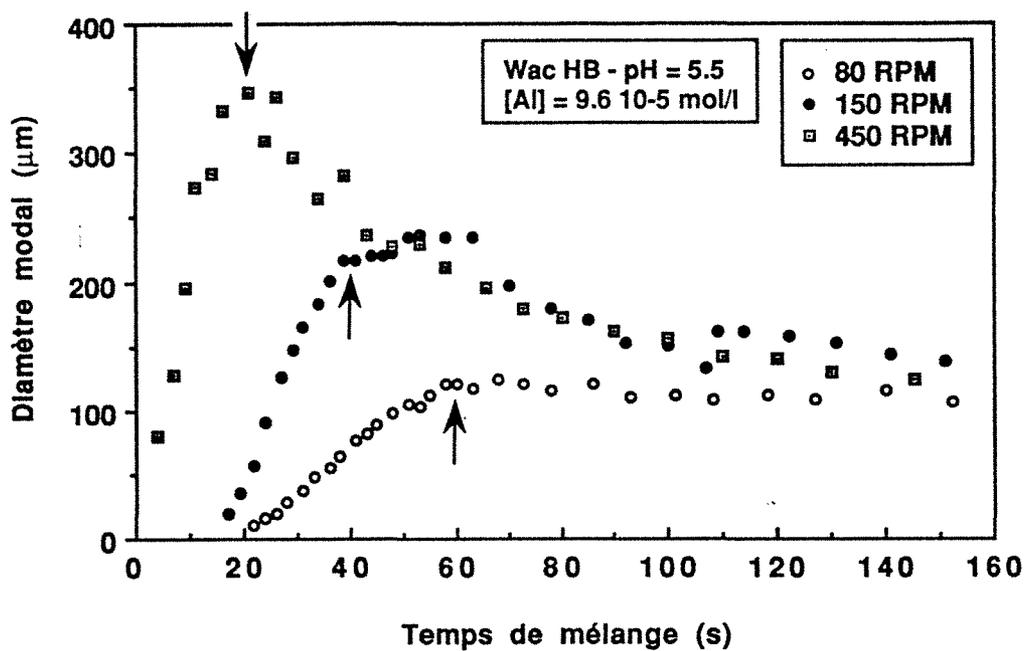
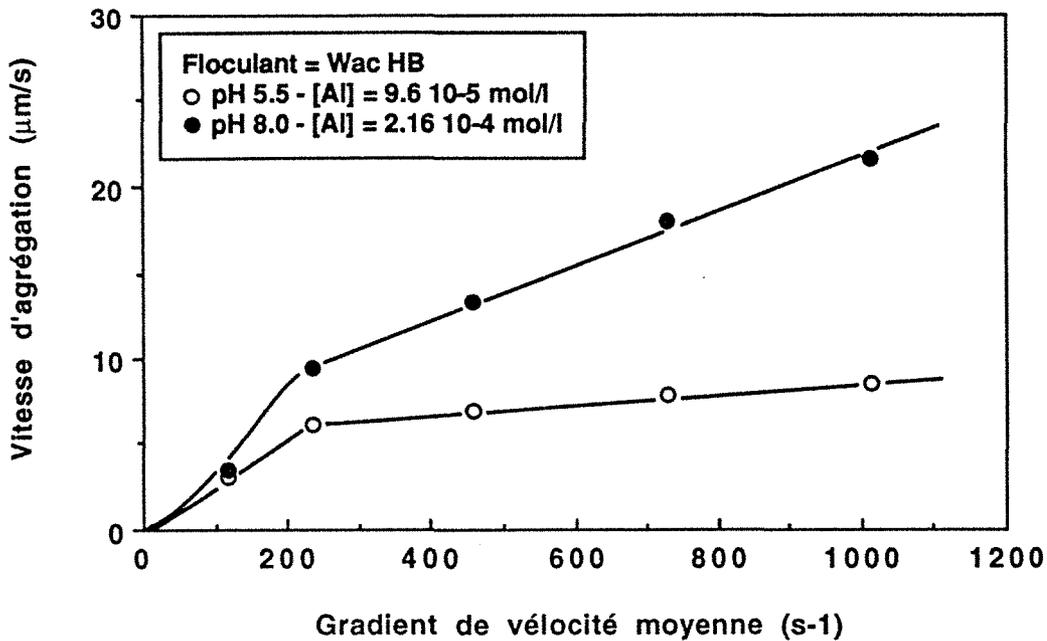


Figure V-16: Courbes Diamètre modal - Temps d'agitation obtenues pour différentes vitesses de mélange à concentration en aluminium égale et à pH 5.5.

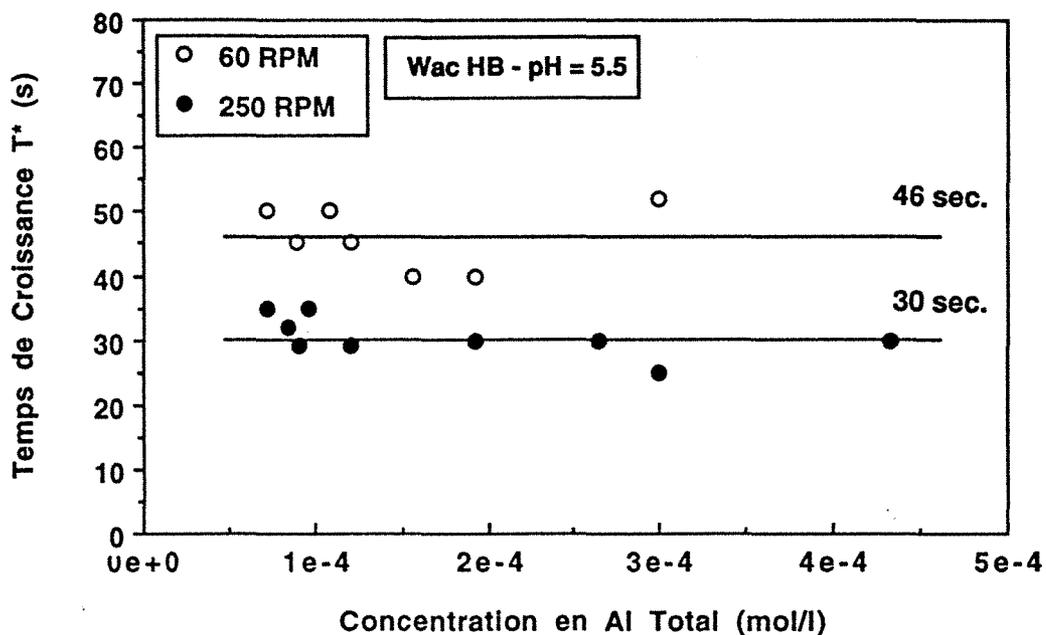
L'observation d'un diamètre de floc  $D^*$  d'autant plus grand que la vitesse de mélange est élevée peut surprendre et semble a priori en total désaccord avec les résultats de la littérature (Bratby et al. 1977 - Tomi et Bagster 1978b). Cependant, la forte concentration en particules de silice utilisée dans cette étude est susceptible d'atténuer l'effet de rupture induit par l'intensité de l'agitation au profit de la croissance des agrégats, et donc ainsi permettre la formation de floccs beaucoup plus gros lorsque l'énergie dissipée dans la suspension est plus importante.

La figure V-17 montre que la vitesse d'agrégation augmente avec le gradient de vitesse moyenne et que cette croissance devient plus faible et semble être linéaire au-delà de  $G = 240 \text{ s}^{-1}$ . Une expérience équivalente réalisée à pH 8.0 avec une concentration en aluminium égale à  $2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  aboutit à des résultats similaires, et révèle qu'une augmentation de pH accentue l'effet de l'énergie de mélange sur la vitesse de croissance des floccs.



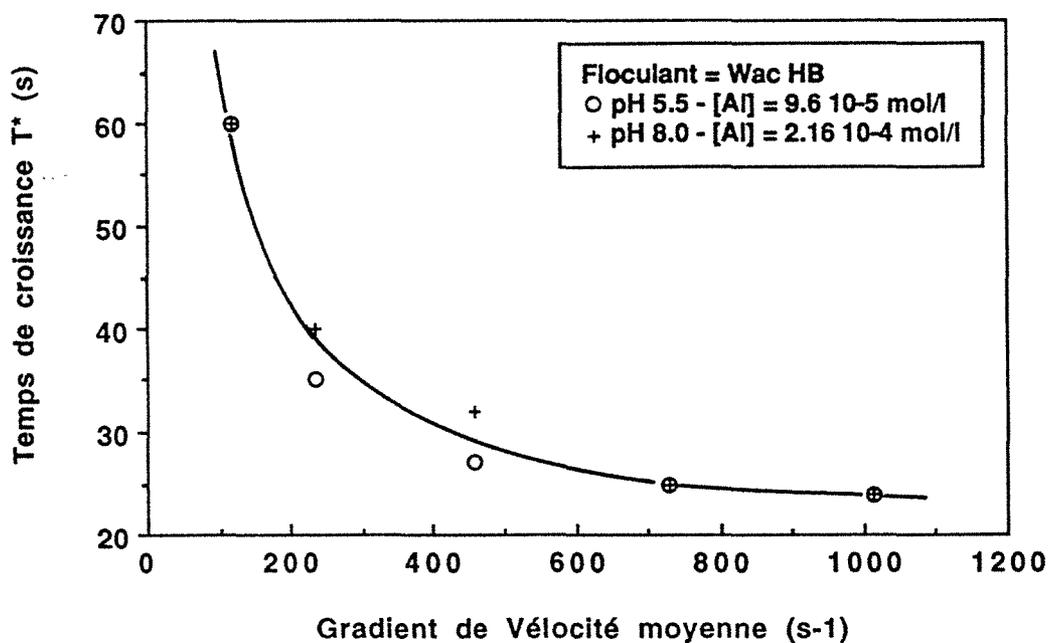
**Figure V-17:** Influence du gradient de vitesse moyenne sur la vitesse de croissance des floccs pour une concentration en aluminium donnée.

Les différentes valeurs de  $T^*$  obtenues à pH 5.5 avec une agitation de 60 et 250 trs/min sont reportées sur la figure V-18 en fonction de la concentration en aluminium. On constate que le changement de régime d'agrégation intervient au même temps indépendamment de la quantité de flocculant ajoutée, et qu'il se produit d'autant plus rapidement que le gradient de vitesse moyenne est élevé.



**Figure V-18:** Influence de la concentration en flocculant sur la valeur du temps  $T^*$  mesuré à 60 et 250 trs/min.

Les deux essais effectués à vitesse d'agitation variable permettent de préciser cette dernière observation (cf. figure V-16), et montrent une décroissance de  $T^*$  avec  $G$  à peu près exponentielle et identique pour les deux pHs considérés (figure V-19).



**Figure V-19:** Evolution du temps de croissance  $T^*$  en fonction du gradient de vitesse moyenne à pH 5.5 et à pH 8.0 pour une concentration en aluminium donnée.

En conclusion, la durée de la phase de croissance du floc ne semble pas être affectée par les valeurs du pH et de la concentration en aluminium, et serait par conséquent seulement déterminée par les conditions hydrodynamiques du mélange lorsque la variation de pH consécutive à l'ajout du flocculant reste modérée.

#### V-2-2-4 Nature du flocculant

Les figures V-20 et V-21 montrent qu'il est possible de renouveler l'essentiel des observations effectuées avec le Wac HB pour les suspensions de silice flocculées à l'aide de sulfate d'aluminium ou de chlorure ferrique.

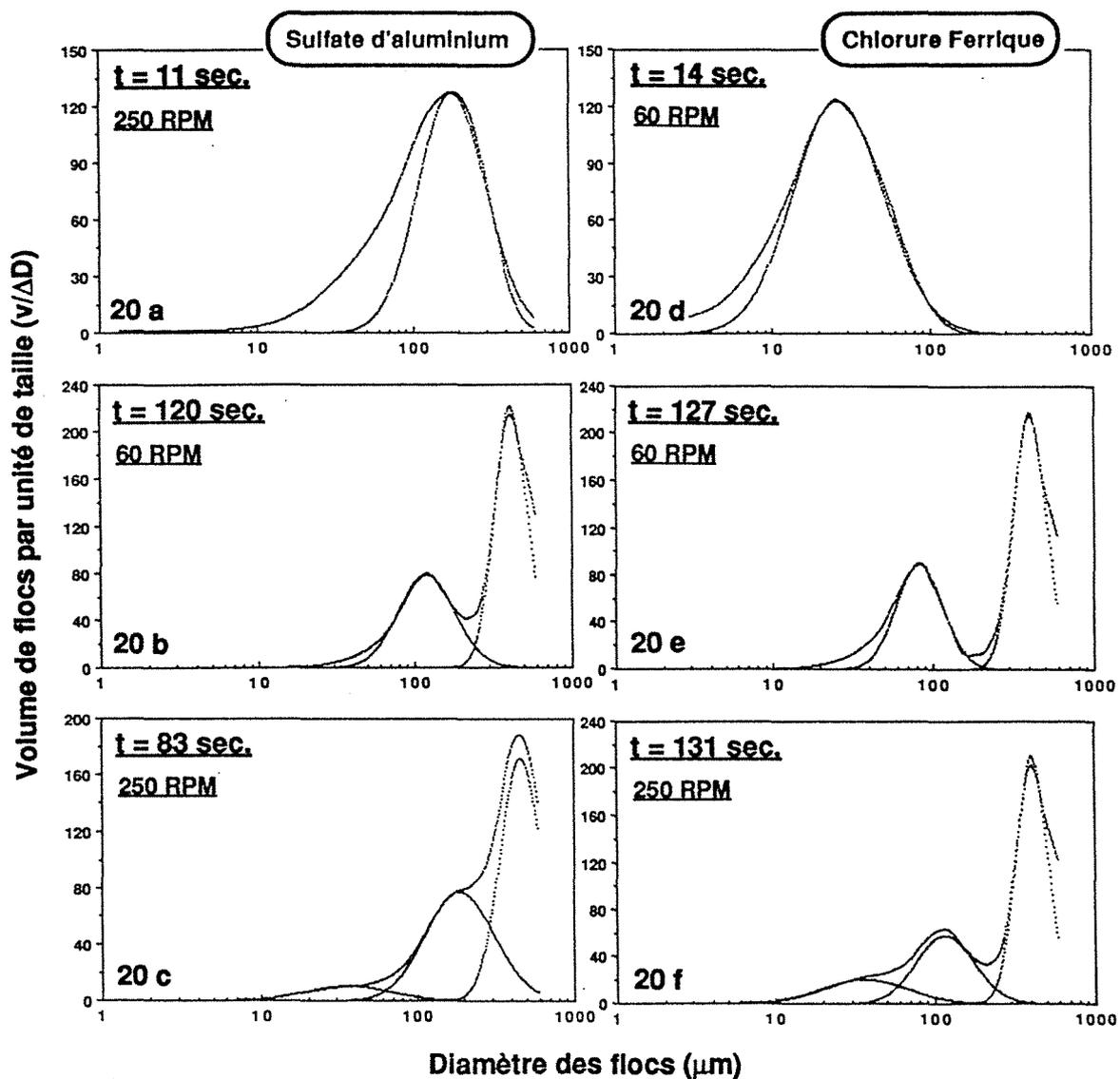
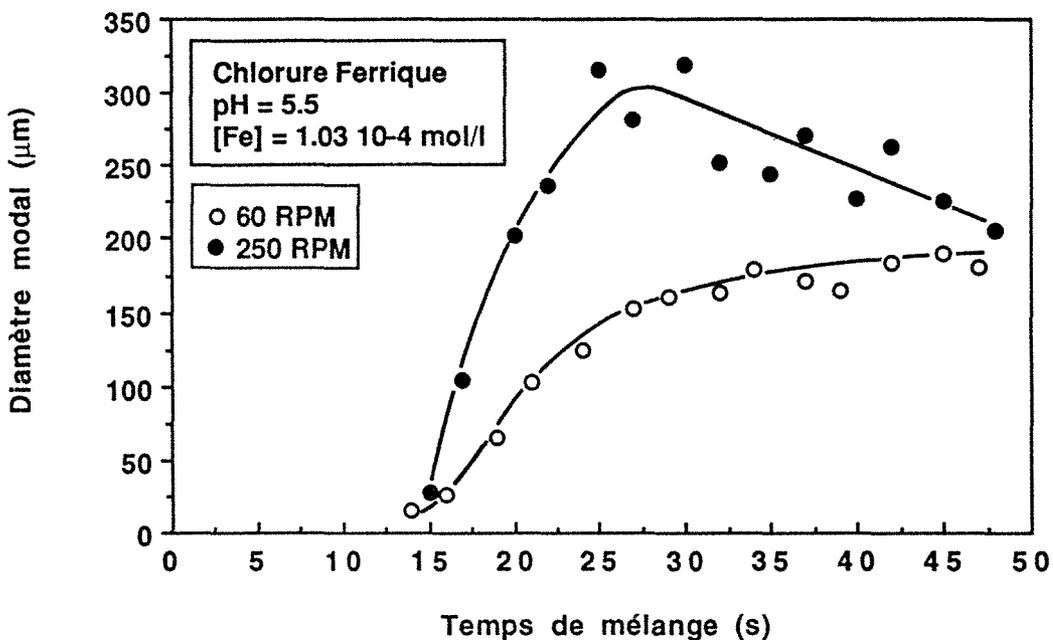


Figure V-20: Influence de la nature du flocculant sur la forme des courbes de répartition en taille: 20a, 20b, 20c: pH 8.0 -  $[Al] = 3.8 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

20d: pH 5.5 -  $[Fe] = 1.02 \cdot 10^{-4}$  mol/l; 20e, 20f: pH 7.0 -  $[Fe] = 1.83 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

On obtient en particulier des courbes de distribution granulométrique monomodales pendant la phase de croissance des agrégats, et on peut noter, pour une concentration en flocculant suffisante, l'apparition simultanée en début de phase de rupture de deux ou trois populations de floccs suivant l'énergie de mélange mise en jeu dans le réacteur. Les valeurs numériques des diamètres moyens correspondants restent du même ordre de grandeur pour les différents produits utilisés, et il semble donc que la nature chimique du flocculant ne modifie pas les caractéristiques granulométriques globales des agrégats formés.

Il est par contre plus difficile d'établir une relation linéaire entre diamètre modal et temps d'agitation dans le cas du sulfate d'aluminium ou du chlorure ferrique. La figure V-21 montre par exemple le résultat des mesures granulométriques effectuées sur une silice flocculée à pH 5.5 avec une concentration en chlorure ferrique de  $1.03 \cdot 10^{-4}$  mol/l et des vitesses d'agitation de 60 et 250 trs/min. Les deux courbes obtenues s'infléchissent assez nettement au cours de la croissance du floc et reflètent les variations importantes de pH qui se produisent au sein de la solution.



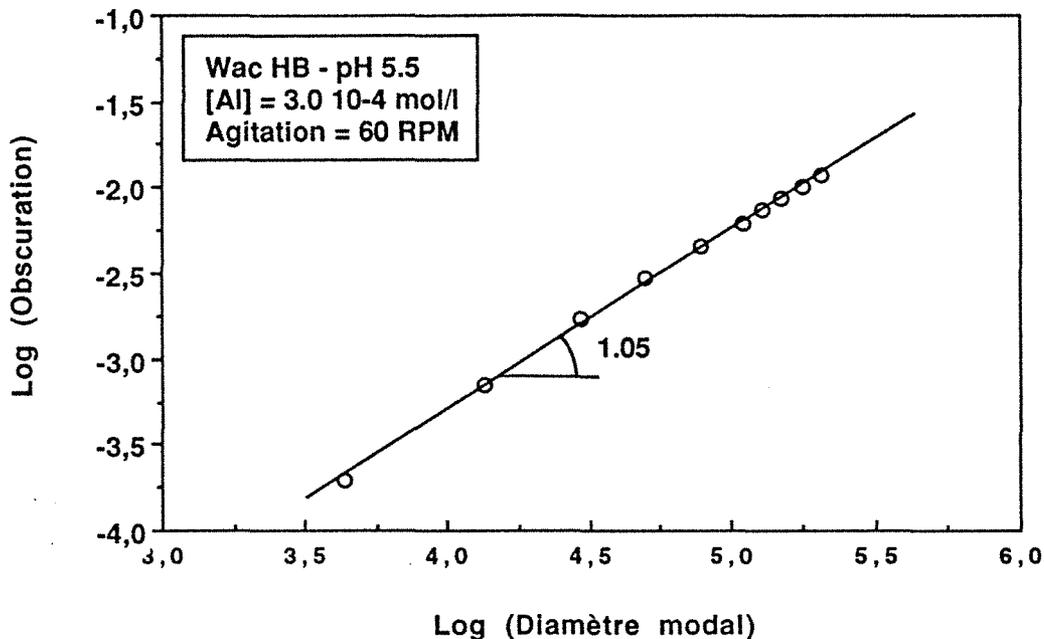
**Figure V-21:** Exemples de courbes Diamètre modal - Temps d'agitation obtenues en utilisant le chlorure ferrique comme flocculant.

On a en effet noté dans les paragraphes précédents que la baisse de pH enregistrée lors de l'hydrolyse de l'aluminium était susceptible de ralentir voire même d'interrompre la croissance des agrégats. Cet effet reste peu marqué avec un flocculant préhydrolysé tel que le Wac HB, mais se manifeste dès les plus faibles

concentrations en ion métallique pour des produits du type sulfate d'aluminium ou chlorure ferrique. Le volume de soude nécessaire pour réajuster le pH de la suspension devient dans ce cas significatif, et la floculation est alors contrôlée par la double addition de flocculant et de base. Pour retrouver une expression de la forme  $D_m = kt$  et obtenir des résultats de cinétique d'agrégation précis et reproductibles, il serait nécessaire de prévoir un protocole de réajustement du pH plus rigoureux que le simple goutte à goutte utilisé dans cette étude.

### V-2-3 DETERMINATION DE LA STRUCTURE DU FLOC PAR GRANULOMETRIE

En dehors de la répartition en taille des agrégats, le granulomètre Malvern donne également accès au volume de floccs contenus dans la cellule de mesure. La quantité de lumière extraite du faisceau incident peut en effet être assimilée au volume total de solide diffractant. Si l'on admet que le nombre de particules élémentaires présentes à l'intérieur du faisceau est constant au cours de l'agrégation, et qu'un flocc diffracte la lumière laser comme une particule compacte, on peut montrer que le volume considéré varie comme  $D_m^3 \cdot D_f$  (Oles 1992). Il est alors facile de déterminer la dimension fractale des agrégats en reportant dans un diagramme log-log les différents couples (volume, diamètre) estimés pendant la croissance des floccs (figure V-22).



**Figure V-22:** Détermination de la dimension fractale des agrégats à partir de la représentation log-log de la courbe Obscuration - Diamètre modal obtenue au cours de la croissance des floccs.

Cette méthode permet donc de décrire l'arrangement des particules au sein de l'agrégat dans un domaine de taille compris entre  $1.2 \mu\text{m}$  et le diamètre  $D^*$  atteint par le floc en fin de croissance. Les dimensions fractales évaluées de cette manière sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par diffusion de la lumière et des rayons X aux petits angles, ce qui semble indiquer que le schéma de structuration introduit dans le chapitre IV reste valable quelle que soit l'échelle de taille étudiée (table V-3). La valeur anormalement élevée  $D_f = 2.45$  mesurée avec une vitesse d'agitation de 250 trs/min pour une concentration en aluminium de  $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ , résulte de la participation à l'obscurisation du faisceau d'une grande quantité de particules de taille inférieure au diamètre minimal mesurable par le granulomètre.

Agitation = 60 trs/min		Agitation = 250 trs/min	
[Al] mol/l	$D_f$	[Al] mol/l	$D_f$
$1,08 \cdot 10^{-4}$	2,03	$7,2 \cdot 10^{-5}$	2,45
$1,56 \cdot 10^{-4}$	2,01	$9,6 \cdot 10^{-5}$	1,65
$1,92 \cdot 10^{-4}$	1,83	$1,2 \cdot 10^{-4}$	1,9
$3,00 \cdot 10^{-4}$	1,95	$3,00 \cdot 10^{-4}$	2,14

**Table V-3:** Dimensions fractales des floes de silice évaluées par granulométrie.

#### V-2-4 RESUME DES RESULTATS D'AGREGATION

L'ensemble des expériences réalisées montre que la floculation d'une suspension de particules de silice par un sel métallique hydrolysable est composée de deux étapes distinctes. Dans un premier temps les particules s'agrègent pour donner une répartition en taille monomodale dont la forme se conserve au cours du temps. L'asymétrie de cette courbe et le temps total de croissance ne dépendent que de l'énergie de mélange dissipée dans le réacteur. On observe ensuite une phase de rupture au début de laquelle s'individualisent une, deux ou trois familles d'agrégats selon la concentration en flocculant et la vitesse d'agitation utilisées.

Le diamètre modal des courbes granulométriques évolue linéairement pendant la phase de croissance et la pente de la droite ainsi définie permet de déterminer une vitesse d'agrégation qui est fonction des différents paramètres chimiques et hydrodynamiques de la floculation.

### **V-3 PHASE DE RUPTURE DU FLOC**

#### **V-3-1 MISE EN EVIDENCE D'UNE RELATION ENTRE VITESSE DE DESAGREGATION ET VITESSE D'AGREGATION ( $[Al] \leq C^*$ )**

Le tableau V-4 montre les valeurs des vitesses d'agrégation et de désagrégation respectivement désignées par  $V_{ag}$  et  $V_{deg}$ , ainsi que le rapport  $V_{ag}/V_{deg}$  correspondant, obtenus dans les différentes conditions de mélange utilisées au cours de cette étude. On rappelle que la vitesse de désagrégation est définie par la pente de la décroissance linéaire observée entre diamètre modal ou diamètre moyen de la population des floccs de plus grosse taille lorsque  $[Al] \geq C^*$ , et temps d'agitation durant la phase de rupture (cf. paragraphe V-2-1).

Il apparaît que la vitesse de désagrégation est toujours nettement inférieure à la vitesse d'agrégation et que les valeurs du rapport  $V_{ag}/V_{deg}$ , bien que disparates au premier abord, sont remarquablement voisines de 11 à pH 5.5 et de 6 à pH 8.0 si l'on considère les seules concentrations en flocculant inférieures ou égales à  $C^*$ . Les processus de croissance et de rupture des agrégats formés sont donc directement reliés dans ce cas, et supposent la mise en œuvre de mécanismes chimiques et/ou hydrodynamiques de nature équivalente.

Les figures V-16 et V-23 permettent de visualiser ce comportement particulier. On remarque cependant que le phénomène de désagrégation s'atténue sensiblement avec le temps d'agitation et d'autant plus fortement que la vitesse de mélange est élevée ou la concentration en flocculant proche de  $C^*$ . La validité de la relation  $V_{ag}/V_{deg} = \text{constante}$  semble donc limitée à un intervalle de temps compris entre  $T^*$  et  $2T^*$ . Pour une durée d'agitation plus importante, la décomposition des courbes granulométriques est en fait effectuée à l'aide d'une seconde loi de densité log-normale, et le changement de pente observé peut donc être attribué à la mise en place d'un nouveau mode de désagrégation qui tient compte de la présence de deux populations de floccs.

[Al] x10 <sup>-4</sup>	G (s-1)	V <sub>ag</sub>	V <sub>deg</sub>	V <sub>ag</sub> /V <sub>deg</sub>
------------------------	---------	-----------------	------------------	-----------------------------------

**pH 5,5**

0,72	85	0,56	-	-
0,88	85	2,96	-0,16	18,5
1,08	85	7,67	-0,71	10,8
1,20	85	10,44	-0,37	28,2
1,56	85	10,76	-0,44	24,5
1,92	85	19,77	-0,86	23,0
3,00	85	9,39	-2,40	3,90

0,72	450	0,72	-0,32	2,25
0,84	450	11,43	-0,9	12,07
0,89	450	13,01	-1,09	11,90
0,96	450	15,81	-1,35	11,71
1,20	450	22,87	-1,53	14,95
1,92	450	20,66	-3,93	5,25
2,64	450	5,51	-0,91	6,05

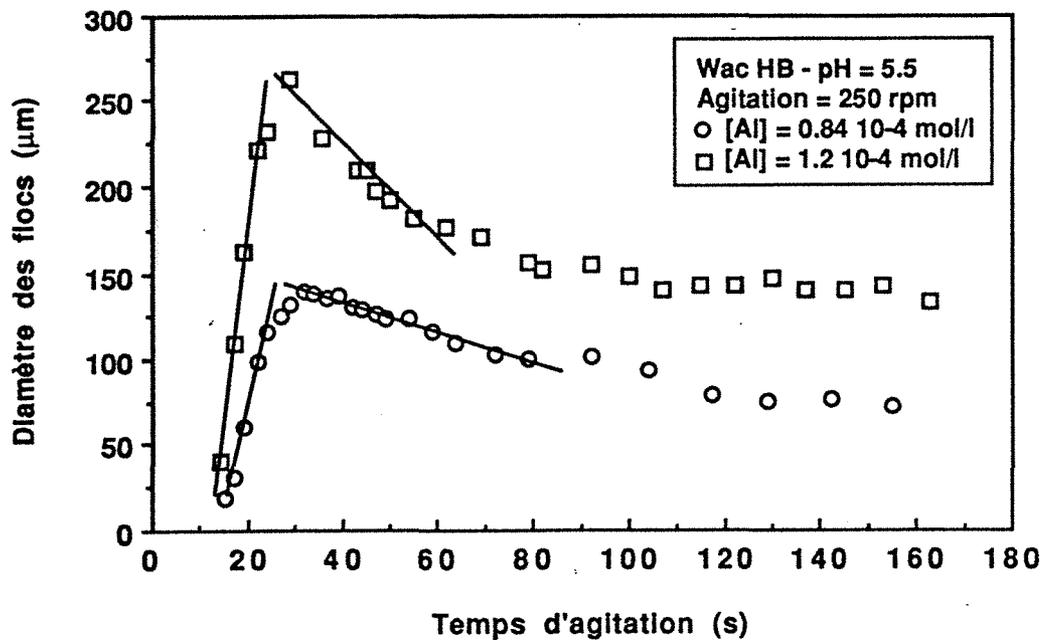
0,96	120	3,52	-0,24	12,72
0,96	237	6,18	-0,56	11,04
0,96	450	6,91	-0,62	11,16
0,96	730	7,89	-0,93	8,48
0,96	1010	8,52	-0,86	9,91

**pH 8,0**

1,92	450	6,51	0,83	7,84
2,4	450	11,54	2,10	5,49

2,16	120	3,46	0,15	23,07
2,16	237	9,51	2,04	4,66
2,16	450	13,39	1,41	9,50
2,16	730	18,01	3,19	5,65
2,16	1010	21,6	3,12	6,92

**Table V-4:** Influence des paramètres de la floculation sur le rapport V<sub>ag</sub>/V<sub>deg</sub>; [Al] en mol/l, V<sub>ag</sub> et V<sub>deg</sub> en µm/s.

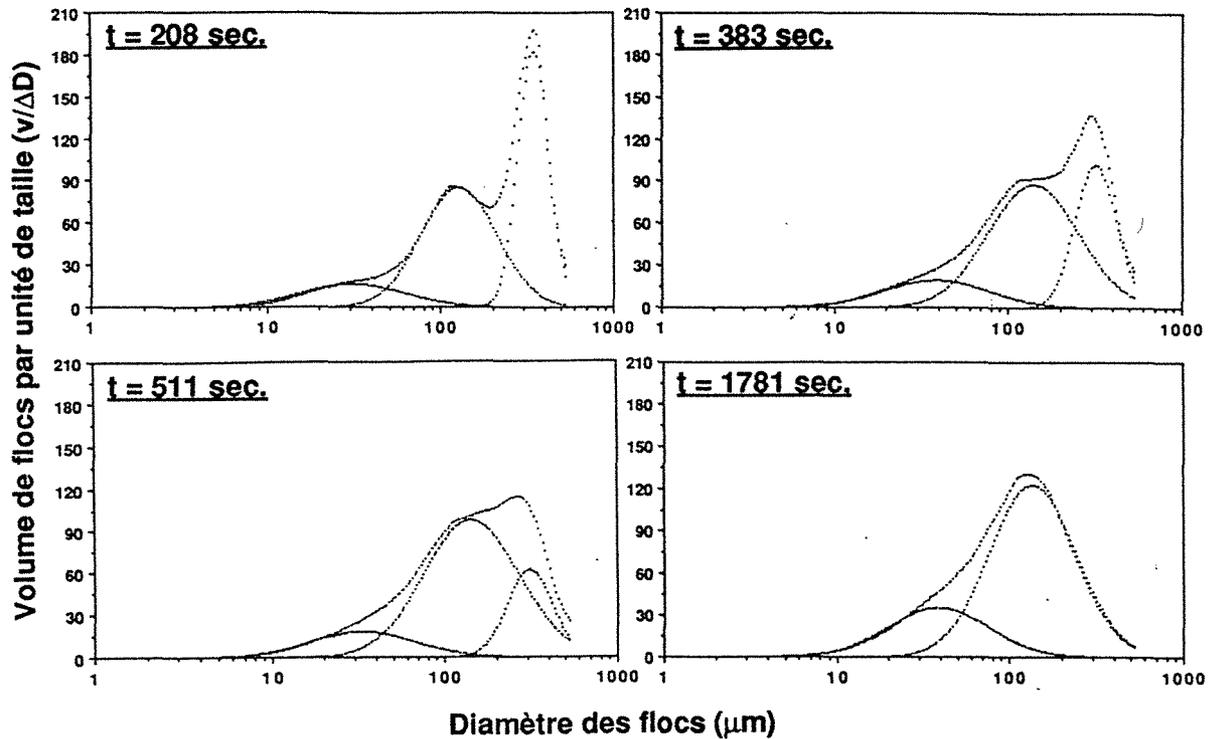


**Figure V-23:** Visualisation de la relation de proportionnalité entre vitesse d'agrégation et vitesse de désagrégation dans le cas d'une répartition en taille monomodale.

### V-3-2 CARACTERISATION DE LA RUPTURE DES AGREGATS POUR $[AL] \geq C^*$

La figure V-24 montre l'évolution au cours de la phase d'agitation lente de la distribution granulométrique de floccs de silice obtenus à pH 5.5 en utilisant une concentration en aluminium de  $1.92 \cdot 10^{-4}$  mol/l et une vitesse initiale de mélange égale à 250 trs/min. Les différentes courbes représentées ont été décomposées sous la forme d'une somme de trois lois log-normale et permettent de suivre et de quantifier le devenir individuel de chacune des populations ainsi identifiées. On observe alors que la population des floccs de plus gros diamètre s'amenuise progressivement au profit des deux familles d'agrégats de moyenne et petite taille, et disparaît complètement après 16 minutes d'agitation lente.

Pour obtenir une description plus précise de l'évolution du système considéré, on reporte les diamètres moyens  $D_i$  et les abondances  $Q_i$  ( $i = 1,3$ ) des trois populations distinguées en fonction du temps d'agitation (figure V-25). Différents segments de droite d'équation générale  $Q_i = \pm k_{ij} t$  ou  $D_i = -k'_{ij} t$  peuvent être identifiés et montrent que deux mécanismes de dégradation opèrent conjointement lors de la phase de rupture des agrégats. Les coefficients de



**Figure V-24:** Evolution typique d'une distribution granulométrique multimodale au cours de la phase de mélange lent. Conditions de floculation:  $[Al] = 1.92 \cdot 10^{-4}$  mol/l; pH 5.5; séquence d'agitation 250/60.

proportionnalité  $k_{ij} = dQ_i/dt$  et  $k'_{ij} = dD_j/dt$  définissent respectivement une vitesse de fragmentation et une vitesse d'érosion, sans que les deux termes employés ne préjugent de la nature exacte des processus de dégradation.

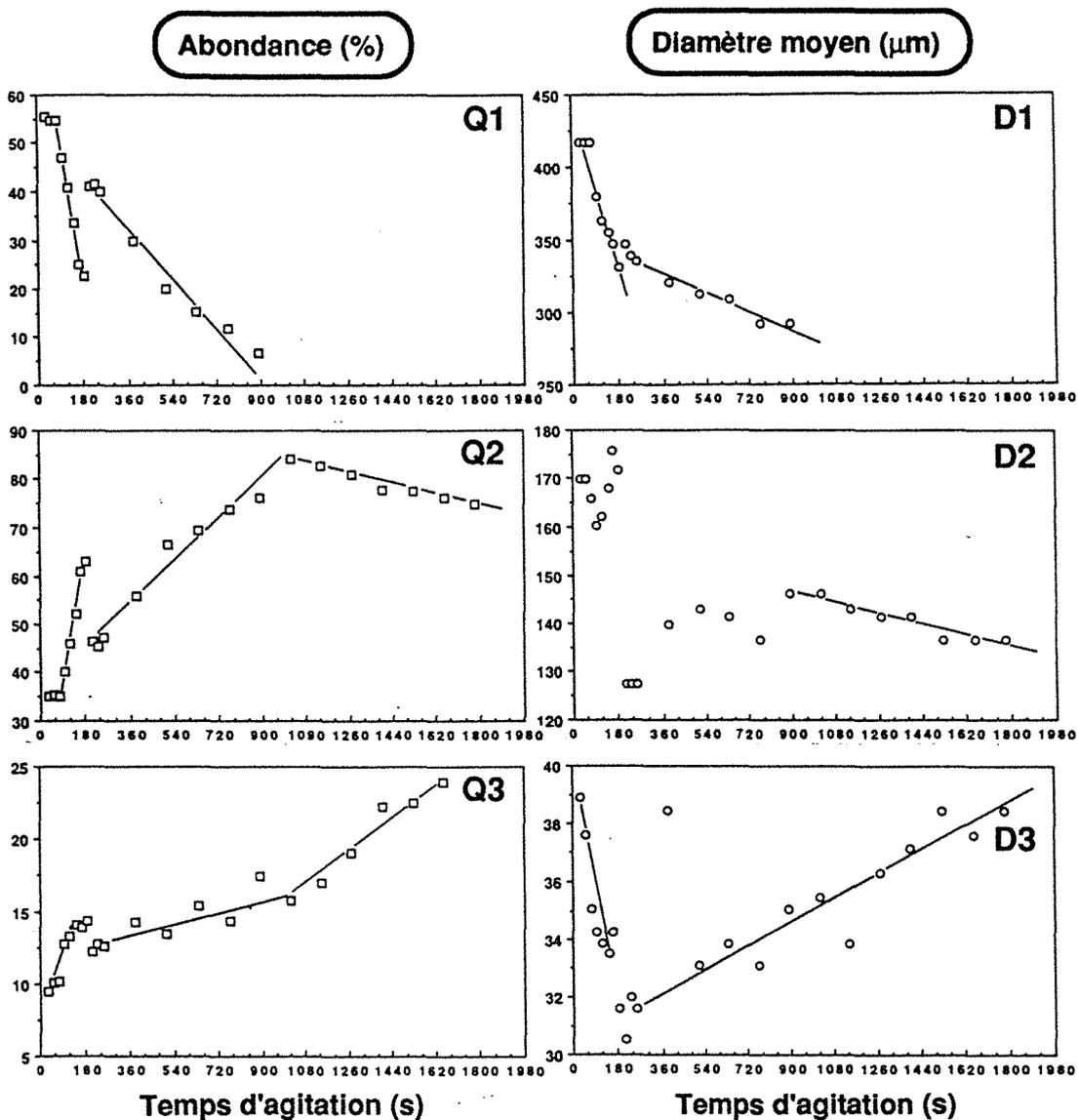
On remarque alors que les vitesses de fragmentation de la population des flocs de plus grosse taille déterminées à 250 et 60 trs/min sont dans le même rapport que les gradients de vitesse moyenne correspondants:

$$\frac{dQ_1/dt]_{250}}{dQ_1/dt]_{60}} = \frac{G_{250}}{G_{60}}$$

La vitesse d'érosion  $dD_1/dt$  dépend également de la vitesse de mélange tel que:

$$\frac{dD_1/dt]_{250}}{dD_1/dt]_{60}} = \left[ \frac{G_{250}}{G_{60}} \right]^\alpha$$

avec  $\alpha \sim 1.3$ , et on peut donc finalement écrire:  $Q_1 = \mu G t$  et  $D_1 = \mu' G^\alpha t$ .



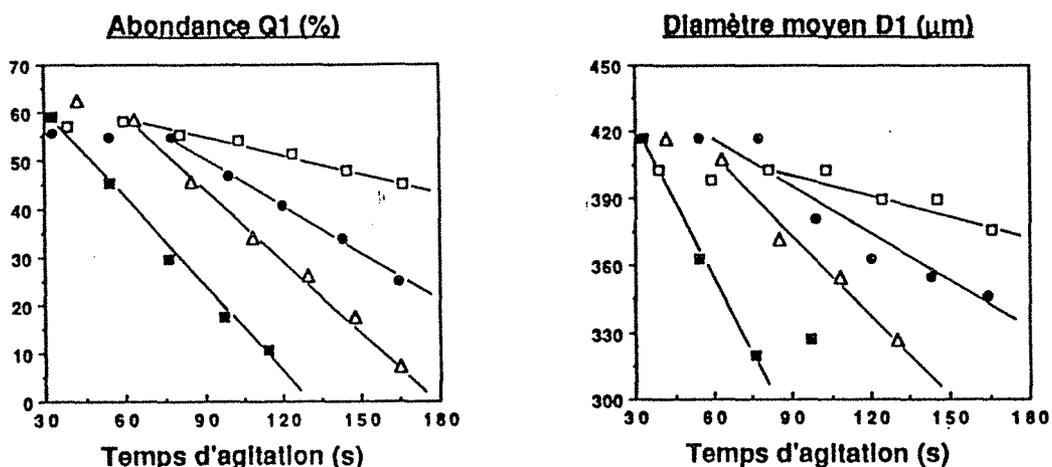
**Figure V-25:** Evolution en fonction du temps d'agitation de l'abondance et du diamètre moyen des trois populations d'agrégats distinguées dans le cas où:  $[Al] = 1.92 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ; pH 5.5; séquence d'agitation 250/60.

Les données de l'exemple étudié ne permettent pas de généraliser les relations précédentes aux populations de floccs de moyenne et petite tailles. On peut néanmoins observer que les pentes  $dQ_2/dt$  et  $dD_2/dt$  calculées en l'absence des agrégats de plus gros diamètre sont nettement inférieures aux valeurs de  $dQ_1/dt$  et  $dD_1/dt$ , ce qui suggère une dépendance supplémentaire des vitesses d'érosion et de fragmentation sur le diamètre des particules.

Le passage agitation rapide - agitation lente se traduit par une augmentation importante de  $Q_1$  et  $D_1$ , et une diminution simultanée de  $Q_2$  et  $Q_3$  ainsi que de  $D_2$  et  $D_3$ . La réduction de la vitesse de mélange induit donc une régénération de la population des floccs de plus grosse taille au dépens des deux autres familles d'agrégats. Le pas d'échantillonnage utilisé pour les mesures de granulométrie ne permet pas de détailler le mécanisme de croissance à l'origine de cette réagrégation et de déterminer la durée exacte de celle-ci; on peut toutefois supposer que les floccs obtenus sont de nature équivalente aux agrégats produits initialement, car la forme des lois d'évolution des abondances  $Q_i$  et des diamètres moyens  $D_i$  avec le temps d'agitation n'est pas modifiée pendant la phase de mélange lent.

### V-3-3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN FLOCCULANT ET DU pH SUR LA DÉGRADATION DES FLOCCS

Il est possible d'établir un scénario de rupture similaire pour l'ensemble des suspensions flocculées avec une agitation initiale de 250 trs/min et une concentration en aluminium supérieure à  $C^*$ . La valeur du pH et la quantité de flocculant mise en œuvre ne déterminent en fait que la rapidité avec laquelle les différentes populations de floccs évoluent les unes par rapport aux autres. On peut ainsi montrer qu'une augmentation de la concentration en flocculant a simplement pour effet de diminuer les vitesses d'érosion et de fragmentation de la population des floccs de plus grosse taille, et contribue donc à maintenir ce type d'agrégats au sein de la suspension pendant un temps plus long (figure V-26).



**Figure V-26:** Influence de la concentration en flocculant sur les courbes d'évolution en fonction du temps de l'abondance et du diamètre moyen de la population des gros floccs: Wac HB, pH 5.5, Agitation = 250 trs/min, ■  $1.56 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $\Delta$   $1.68 \cdot 10^{-4}$  mol/l, •  $1.92 \cdot 10^{-4}$  mol/l,  $\square$   $3.00 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Le calcul des pentes  $dQ_1/dt$  et  $dD_1/dt$  correspondantes révèle une décroissance à peu près exponentielle des vitesses d'érosion et de fragmentation avec la concentration en aluminium (figure V-27). La cohésion d'un agrégat peut être définie comme l'inverse d'un taux de dégradation, et les courbes précédentes montrent donc également la présence de floccs plus résistants à la rupture à partir d'une concentration en flocculant égale à  $1.92 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

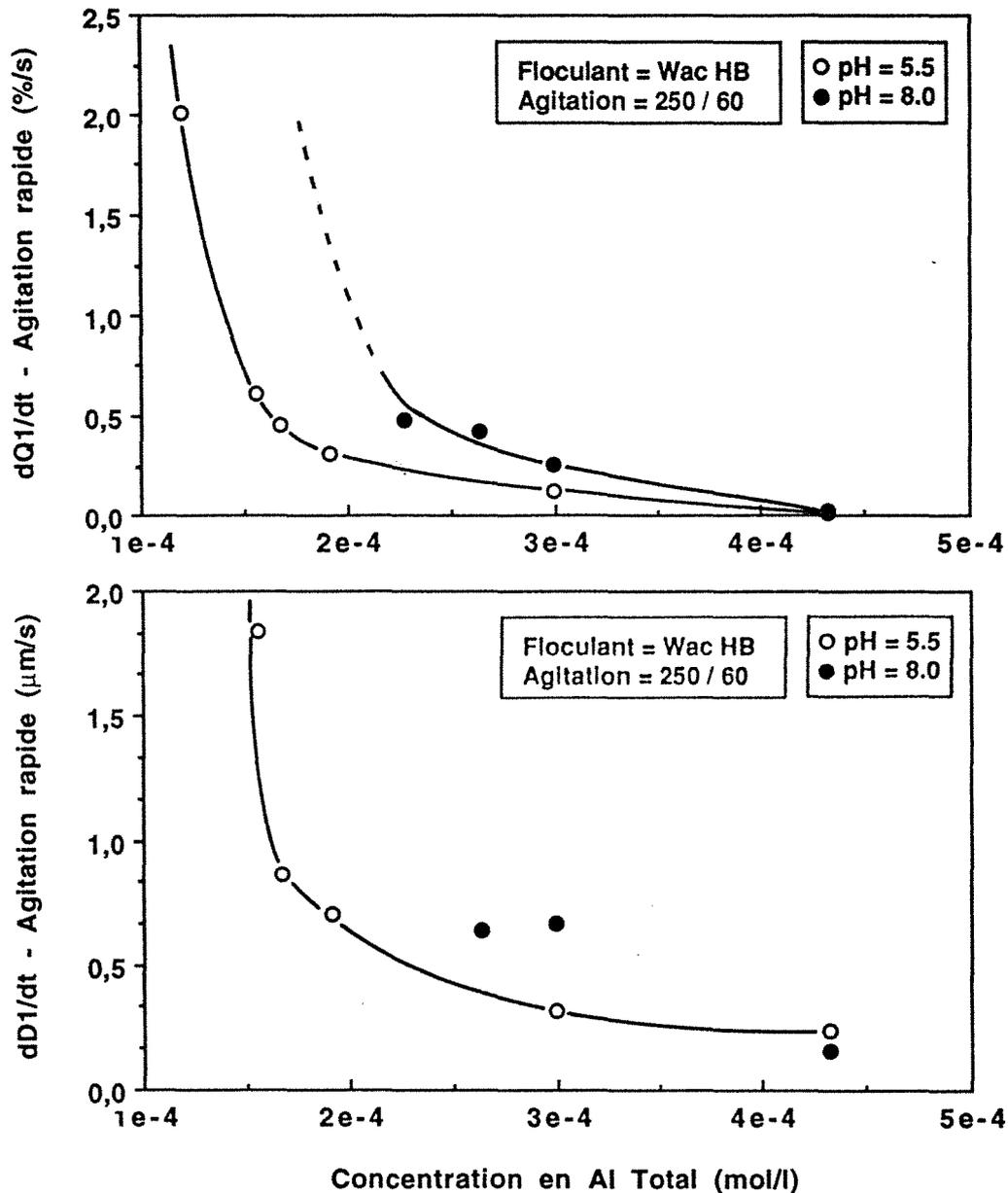


Figure V-27: Evolution des vitesses dites de fragmentation et d'érosion de la population des gros floccs en fonction de la concentration en aluminium.

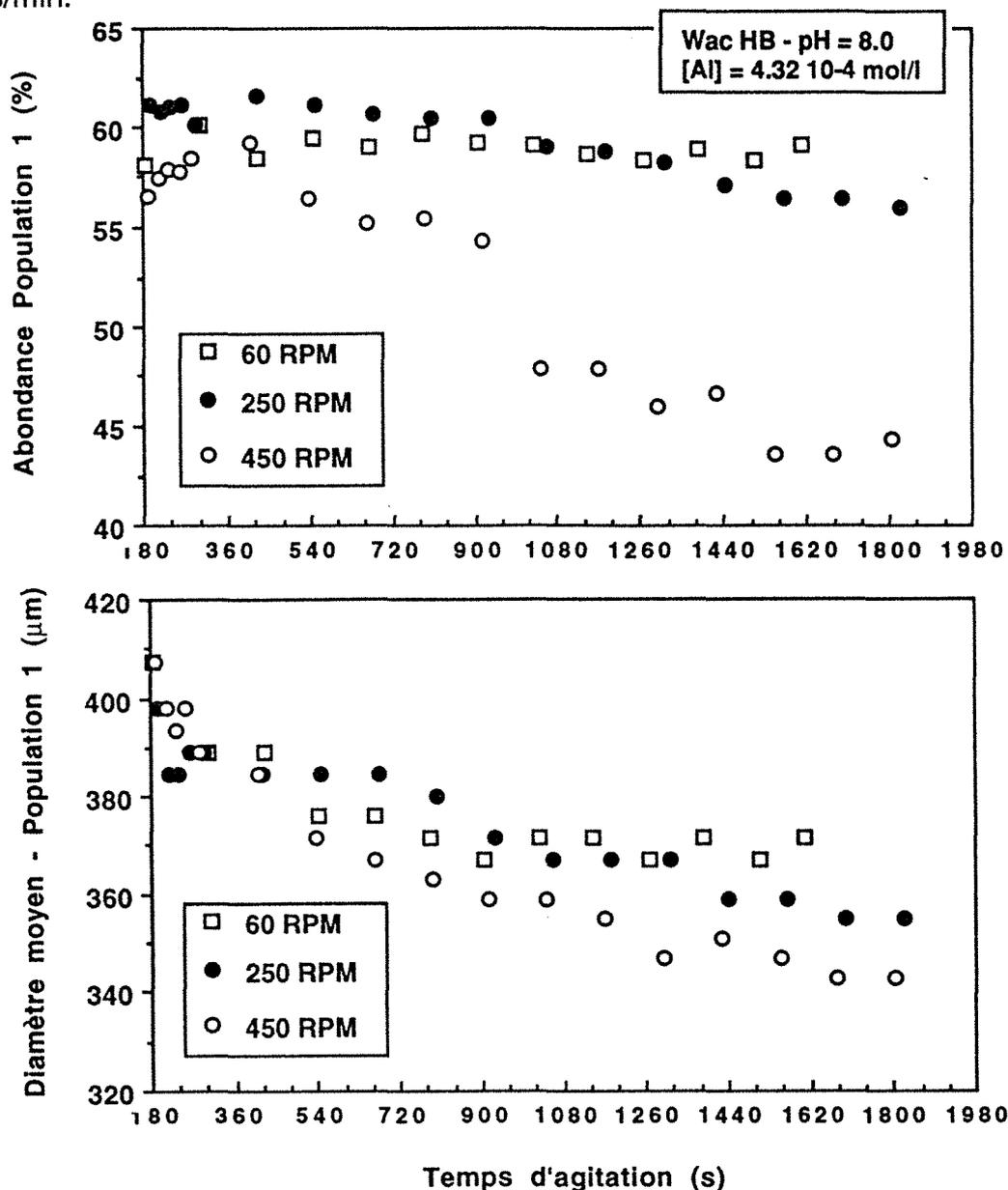
Le tableau V-5 présente les différentes valeurs de  $dQ_1/dt]_{250} / dQ_1/dt]_{60}$  et  $dD_1/dt]_{250} / dD_1/dt]_{60}$  obtenues au cours de l'étude; les deux rapports sont en moyenne respectivement égaux à  $G_{250} / G_{60}$  et  $[G_{250} / G_{60}]^{1.3}$ , et on peut donc étendre la validité des équations  $Q_1 = \mu G t$  et  $D_1 = \mu' G^\alpha t$  à l'ensemble des concentrations en aluminium et pHs considérés. La caractérisation de la population des floccs de taille intermédiaire reste cependant trop partielle pour permettre la détermination d'expressions mathématiques équivalentes. On peut néanmoins noter que l'évolution de  $D_2$  avec le temps d'agitation devient plus régulière à forte concentration en flocculant, ce qui semble indiquer la production de fragments mieux calibrés au cours de la rupture des floccs de gros diamètre. Le régime de transition observé lors du changement de vitesse de mélange dépend également de la concentration en aluminium: les floccs se reforment d'autant plus rapidement qu'ils se désagrègent facilement, et ce comportement particulier rappelle la relation  $V_{ag} / V_{deg} = \text{constante}$  mise en évidence dans le paragraphe V-3-1.

[Al] x10 <sup>-4</sup> mol/l	pH	$\frac{dQ_1/dt]_{250}}{dQ_1/dt]_{60}}$	$\frac{dD_1/dt]_{250}}{dD_1/dt]_{60}}$
1,68	5,5	5,52	-
1,92	5,5	5,68	9,66
3,00	5,5	6,82	12,31
4,32	5,5	-	8,06
3,00	8,0	5,42	14,58
4,32	8,0	5,22	6,85

**Table V-5:** Influence de la concentration en aluminium et du pH sur la valeur des rapports  $(dQ_1/dt]_{250} / dQ_1/dt]_{60})$  et  $(dD_1/dt]_{250} / dD_1/dt]_{60})$ .

### V-3-4 INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION INITIALE SUR LA DEGRADATION DES FLOCS

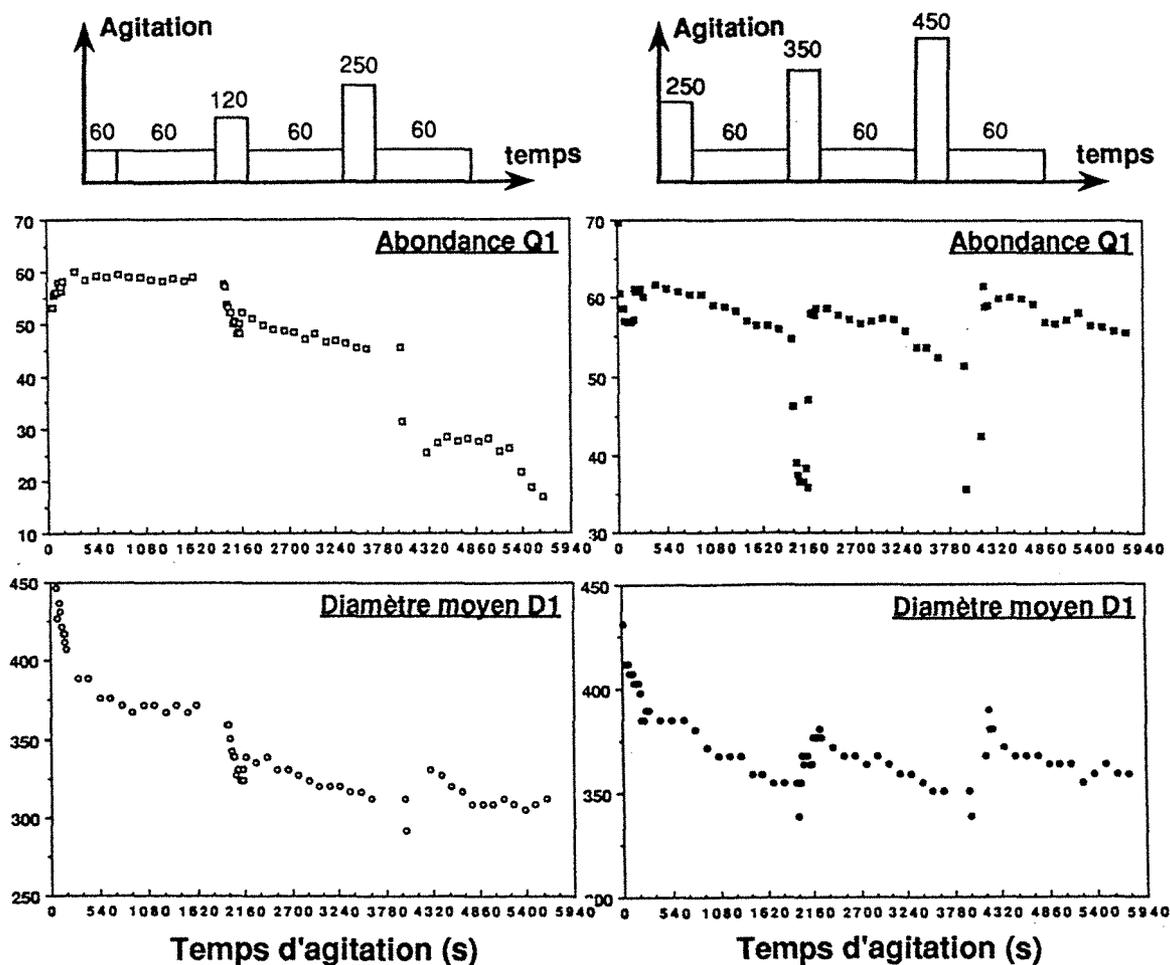
Les populations de floccs de gros diamètre obtenues en utilisant des énergies de mélange différentes (cf. paragraphe V-2-4-2), ne peuvent être comparées que si l'on admet un mécanisme de genèse commun. La figure V-28 montre alors l'évolution pendant la phase de mélange lent des abondances  $Q_1$  et des diamètres moyens  $D_1$  de suspensions flocculées à pH 8.0 avec une concentration en aluminium égale à  $4.3 \cdot 10^{-4}$  mol/l et des vitesses d'agitation initiale de 60, 250 et 450 trs/min.



**Figure V-28:** Influence de l'intensité de l'agitation rapide sur l'évolution au cours de la phase de mélange lent de l'abondance et du diamètre moyen de la population des gros floccs.

On constate que les vitesses d'érosion et de fragmentation sont d'autant plus importantes que le gradient de vitesse moyenne  $G_o$  mis en œuvre au cours de l'agitation rapide est élevé. Les conditions hydrodynamiques de départ participent donc également au contrôle du phénomène de rupture des agrégats par l'intermédiaire de lois du type  $Q_1 = \mu_o G f(G_o) t$  et  $D_1 = \mu'_o G^\alpha g(G_o) t$  où  $f$  et  $g$  désignent des fonctions de  $G_o$  qui restent à déterminer.

L'incidence de l'agitation initiale sur la dégradation des floccs se manifeste encore plus clairement lorsque l'on soumet une suspension flocculée aux différentes séquences de rupture/réagrégation décrites au paragraphe IV-2-4. La figure V-29 présente ainsi le résultat d'essais effectués à pH 8.0 avec une concentration en Wac HB de  $4.32 \cdot 10^{-4}$  mol/l et les protocoles d'agitation 60-60/120-60/250-60 et 250-60/350-60/450-60.



**Figure V-29:** Incidence des conditions hydrodynamiques de formation des agrégats sur l'évolution de l'abondance et du diamètre moyen de la population des gros floccs lors de séquences de réagitation de type rupture/croissance.

Dans le cas d'un mélange initial lent, on obtient une diminution brutale et pratiquement irréversible du diamètre moyen  $D_1$  et de l'abondance  $Q_1$  des floccs de plus grosse taille lors des phases de rupture à 120 et 250 trs/min: les agrégats se cassent sans pouvoir se reformer, et ce comportement se traduit sur les courbes précédentes par un profil en marche d'escalier caractéristique (fig. 29a et 29b). Un mélange initial rapide permet au contraire une restauration à peu près complète de la granulométrie des floccs à l'issue des trois minutes d'agitation à 350 et 450 trs/min, puisque la dégradation lente et régulière des agrégats obtenue pendant les phases de mélange à 60 trs/min est également annulée après la réagitation (fig. 29c et 29d).

Une conséquence pratique de ces différentes observations concerne l'utilisation des flocculants en traitement des eaux. L'opération de clarification se déroule en plusieurs étapes et nécessite le transport des floccs au travers de pompes ou de restrictions de tubes; de telles singularités représentent autant de zones de rupture potentielles pour les agrégats, et pour éviter la formation irréversible de microfloccs, il semble donc préférable de mettre en œuvre une énergie de mélange importante lors de l'agrégation des particules de l'eau brute (Bottero et al. 1992).

### **V-3-5 RESUME DES RESULTATS DE DESAGREGATION**

Plusieurs éléments permettent d'envisager l'existence d'un lien direct entre les phénomènes d'agrégation et de rupture des agrégats. Une relation proportionnelle entre les vitesses d'érosion et d'agrégation peut ainsi être mise en évidence lorsque la concentration en aluminium est inférieure à  $C^*$ . Pour les concentrations en flocculant plus importantes, on observe que le nombre des populations de floccs et l'évolution de la distribution granulométrique au cours de la phase de rupture sont en grande partie déterminés par l'intensité du mélange initial. En conclusion, il semble donc que la stabilité dimensionnelle des floccs soit imposée par les conditions hydrodynamiques de formation des agrégats.

## V-4 DISCUSSION

### V-4-1 FORME DES COURBES GRANULOMETRIQUES

La répartition en taille des particules d'une suspension en cours d'agrégation peut être définie par la suite  $\{n_k(t)\}$  où  $n_k(t)$  représente le nombre de floccs contenant  $k$  particules élémentaires à l'instant  $t$ . Si l'on néglige les phénomènes de rupture et que l'on restreint le processus de formation des agrégats aux seules collisions binaires, l'évolution de  $n_k(t)$  en fonction du temps correspond d'une part à la réalisation d'événements du type  $[i] + [k-i] \rightarrow [k]$  (apparition des amas de taille  $k$ ), et d'autre part à l'association de ces mêmes espèces  $[k]$  avec toute autre particule de taille quelconque:  $[k] + [i] \rightarrow [k+i]$  (von Smoluchowski 1917). Soit  $\beta_{(i,j)}$  la fréquence de collision entre les amas de taille  $i$  et  $j$ , la variation de  $n_k(t)$  par unité de temps peut donc s'écrire:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{(i,j)} n_i n_j - \sum_i \beta_{(i,k)} n_i n_k \quad (1)$$

Le facteur  $1/2$  intervient pour ne compter qu'une fois les termes (chocs)  $(i,j)$  et  $(j,i)$  de la première somme.

La quantité  $\beta_{(i,j)}$  dépend essentiellement du mode de transport des particules, et se détermine en multipliant la vitesse relative moyenne  $V_{ij}$  des agrégats de taille  $i$  et  $j$  par une section efficace de capture  $\sigma_{ij}$ :  $\beta_{(i,j)} = \sigma_{ij} V_{ij}$ . Le tableau V-6 montre quelques unes des expressions de  $\beta_{(i,j)}$  publiées dans la littérature. Ces différentes relations sont obtenues en supposant que le mouvement relatif d'un couple d'agrégat peut être décrit par la superposition des trajectoires des particules isolées. Une telle approximation, valable lorsque les deux amas sont éloignés l'un de l'autre, revient à considérer que forces d'origine hydrodynamique qui tendent à s'opposer au rapprochement des particules, et forces d'attraction interparticulaires qui favorisent cette rencontre, s'annulent globalement (Spielman 1970). Il est bien sûr possible d'inclure l'ensemble de ces interactions à courte distance dans le calcul des fréquences de collision (van de Ven et Mason 1976), mais cette description plus réaliste de l'approche des particules complique la formulation mathématique de  $\beta_{(i,j)}$  sans pour autant donner lieu à une meilleure compréhension du phénomène de floculation.

Mode de Transport	Coefficient Cinétique $\beta_{ij}$	Référence
Diffusion Brownienne	$\frac{2kT}{3\mu} (r_i + r_j) \left( \frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right)$	von Smoluchowski 1917
Ecoulement Laminaire	$\frac{4}{3} (r_i + r_j)^3 G$	von Smoluchowski 1917
Sédimentation Différentielle	$2g \frac{(\rho - \rho_e)}{9\nu} \pi (r_i + r_j)^3 (r_i - r_j)$	Friedlander 1977
Diffusion Turbulente	$1.30 (r_i + r_j)^3 \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}}$	Saffman et Turner 1956
Mouvement Moléculaire	$\pi \sqrt{\frac{kT}{\rho}} (r_i + r_j)^2 \left( \frac{1}{r_i^3} + \frac{1}{r_j^3} \right)^{\frac{1}{2}}$	Friedlander 1977

**Table V-6:** Présentation de quelques expressions analytiques de la fréquence de collision  $\beta_{(i,j)}$ .

La résolution du système d'équations différentielles couplées non linéaires défini par la relation (1), permet en principe d'obtenir la répartition en taille des amas quel que soit l'instant  $t$  considéré. Quelques formes analytiques de  $n_k(t)$  sont effectivement disponibles dans les cas simples où  $\beta_{(i,j)} = \text{constante}$  (von Smoluchowski 1917),  $\beta_{(i,j)} = ij$  (McLeod 1964) ou encore  $\beta_{(i,j)} = A + B(i+j) + Cij$  (Spouge 1983), mais d'une manière générale, il faut avoir recours à une méthode numérique pour décrire l'état d'agrégation d'une suspension de coefficient cinétique  $\beta_{(i,j)}$  quelconque (Hidy 1965).

Solutions analytiques et numériques de l'équation de von Smoluchowski présentent toutefois la particularité de converger vers une distribution en taille limite indépendante des conditions granulométriques initiales. Ce comportement asymptotique, également observé expérimentalement (Swift et Friedlander 1964), se traduit par la possibilité de superposer les courbes de répartition en taille dans un système de coordonnées normalisées. S'inspirant de ces différents résultats, Swift et Friedlander remarquent qu'un changement de variable du type:

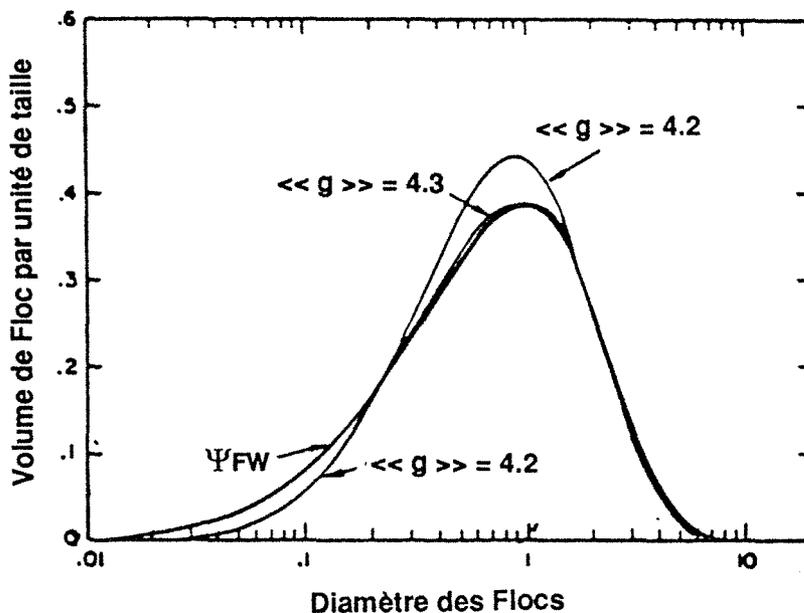
$$n_k(t) \sim s^{-2} f(k/s)$$

où  $s$  désigne la taille moyenne des agrégats au temps  $t$  et  $f()$  la distribution en taille réduite, détermine une équation d'agrégation dans laquelle le temps n'apparaît plus de façon explicite, et dont  $f()$  représente alors la seule inconnue (Swift et Friedlander 1964 - Friedlander et Wang 1966).

Le calcul de la fonction  $f()$  se révèle plus ou moins fastidieux suivant la forme mathématique de  $\beta(i,j)$ ; pour des fréquences de collision homogènes de degré  $\omega$  [ $\beta(\lambda_i, \lambda_j) = \lambda^{2\omega} \beta(i,j)$ ], on peut par exemple montrer que la distribution en taille réduite s'écrit:

$$f(x) = A x^{-2\omega} e^{-(1-2\omega)x}$$

avec  $x = k/s$  et  $A$  facteur de normalisation tel que  $A = \frac{(1-2\omega)^{1-2\omega}}{\Gamma(1-2\omega)}$  et  $\Gamma = \left(\frac{4\omega}{(1-2\omega)^3}\right)^{1/2}$  (Botet 1985). Les expressions théoriques de  $f()$  ainsi obtenues décrivent avec beaucoup d'exactitude l'allure des courbes déduites numériquement de l'équation (1) aux grands temps d'agrégation, ce qui, sans attester de son unicité, valide le choix de la relation  $n_k(t) \sim s^{-2} f(k/s)$  comme solution asymptotique de l'équation de von Smoluchowski. On retrouve également une forme de courbe granulométrique très similaire (figure V-30) lorsque l'on applique le principe de l'entropie maximum à la fonction  $f()$  - recherche de  $f()$  telle que la quantité  $S = - \int f(u) \text{Log}[f(u)] du$  soit maximale, le nombre et le volume total de flocs étant par ailleurs supposés connus (Rosen 1984) - ce qui suggère que la répartition  $n_k(t) \sim s^{-2} f(k/s)$  puisse être identifiée à la distribution en taille la plus probable estimée à partir du calcul de  $S$ .

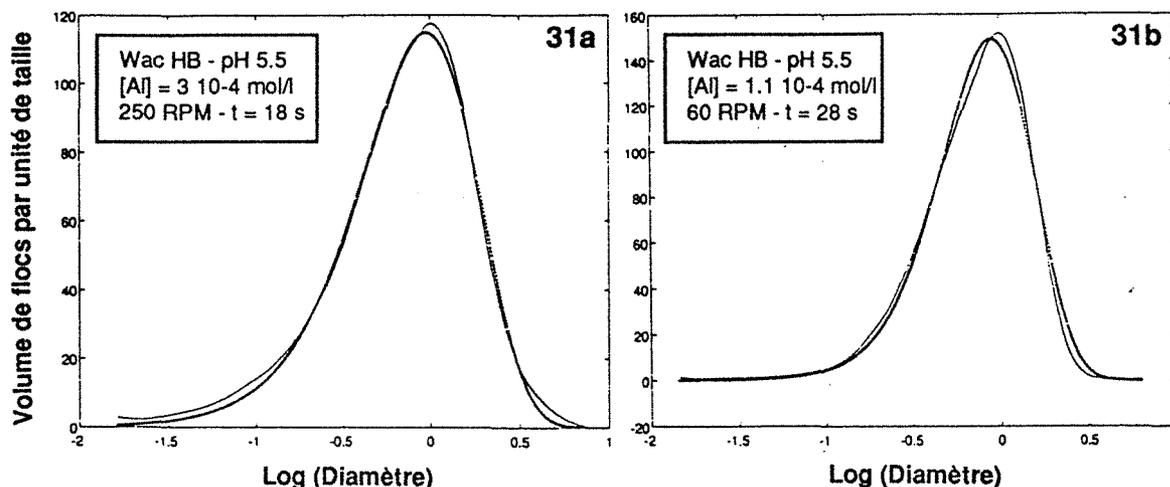


**Figure V-30:** Comparaison de la solution numérique de l'équation d'agrégation de von Smoluchowski ( $\Psi_{FW}$ ) avec une solution calculée en appliquant le principe de l'entropie maximale à la distribution en taille réduite ( $\langle\langle g \rangle\rangle = 4.3$ ) (d'après Rosen 1984).  $\langle\langle g \rangle\rangle$  paramètre qui rend compte de l'influence de  $\beta(i,j)$ .

A priori, les résultats de la littérature exposés ci-dessus semblent expliquer de manière satisfaisante les mesures de granulométrie effectuées au cours de l'agrégation de la silice par le Wac HB. Les courbes de répartition en taille des floccs montrent le même aspect légèrement dissymétrique des solutions aux grands temps de l'équation de von Smoluchowski, et comme celles-ci, peuvent être rendues superposables au moyen d'une transformation appropriée des variables de représentation (cf. figures V-1 et V-30). Le cadre théorique défini par l'équation (1) permet également de rendre compte de la plupart des autres caractéristiques du système considéré. Ainsi, les premières distributions déterminées par le granulomètre se singularisent fréquemment par un renflement important de la portion de la courbe située aux petites tailles d'agrégats. Une telle observation est en accord avec les données expérimentales et numériques obtenues par Olivier (Olivier et Sorensen 1990), et Vemury (Vemury, Kusters et Pratsinis 1994), qui révèlent que le comportement asymptotique est toujours établi après un temps beaucoup plus long pour cette partie de la répartition en taille des floccs.

De même, on a noté que l'influence de la vitesse d'agitation sur la distribution granulométrique s'exprime essentiellement sous la forme d'une "traîne" plus ou moins prononcée pour les petits diamètres de floccs (cf. paragraphe V-2-4). D'après Rosen (Rosen 1984) et Muralidar (Muralidar et Ramkrishna 1986), une modification de ce domaine particulier de la répartition en taille témoigne simplement d'une variation de la valeur du coefficient cinétique  $\beta_{(i,j)}$  dans l'équation (1), la mise en place d'une "traîne" plus importante correspondant à une augmentation des fréquences de collision. Il est toutefois difficile d'évaluer précisément ces coefficients  $\beta_{(i,j)}$  à partir de l'allure de la courbe de répartition en taille des floccs, car l'évolution de la distribution granulométrique tend à faire disparaître préférentiellement les couples d'agrégats dont le rapport de taille est associé à une fréquence de collision élevée (Muralidar et Ramkrishna 1986).

Finalement, la figure V-31 montre qu'une expression du type  $f(x) = k x^a e^{bx}$  permet de représenter correctement la forme des courbes granulométriques obtenues à 60 et 250 trs/min. Les différentes constantes  $a$ ,  $b$  et  $k$  de la loi d'ajustement ne sont cependant pas cohérentes avec un modèle d'agrégation mettant en jeu des coefficients cinétiques homogènes. Ainsi, les exposants  $a$  et  $b$  caractérisant la courbe de répartition en taille déterminée avec une vitesse d'agitation de 250 trs/min, sont équivalents à des degrés d'homogénéité de  $-0.4$  et  $+0.65$ , d'autant plus inconséquents qu'une valeur de  $\omega$  supérieure à  $1/2$  indique en principe un régime de gélation (Jullien 1986).



**Figure V-31:** Exemples d'ajustement de deux répartitions en taille expérimentales par une loi du type  $f(x) = k x^a e^{bx}$  (loi Gamma).

31a:  $a = 1.7$ ;  $b = -1.8$ ;  $k = 696$  - 31b:  $a = 2.7$ ;  $b = -3$ ;  $k = 2948$ .

Des fréquences de collision non homogènes peuvent également donner lieu à une solution asymptotique de l'équation de von Smoluchowski et donc expliquer les résultats de déstabilisation de la silice par un sel d'aluminium hydrolysé, mais au vu des caractéristiques granulométriques du système étudié - notamment le changement de régime d'agrégation à  $T^*$  - il semble préférable d'interpréter le désaccord observé en invoquant l'existence simultanée d'un phénomène de rupture des floccs. L'équation d'agrégation s'écrit dans ce cas (Valentas et Admundson 1966):

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{(i,j)} n_i n_j - \sum_i \beta_{(i,k)} n_i n_k + \sum_{i \geq k} \delta_{(k,i)} n_i - \sum_{i < k} \delta_{(i,k)} n_k \quad (2)$$

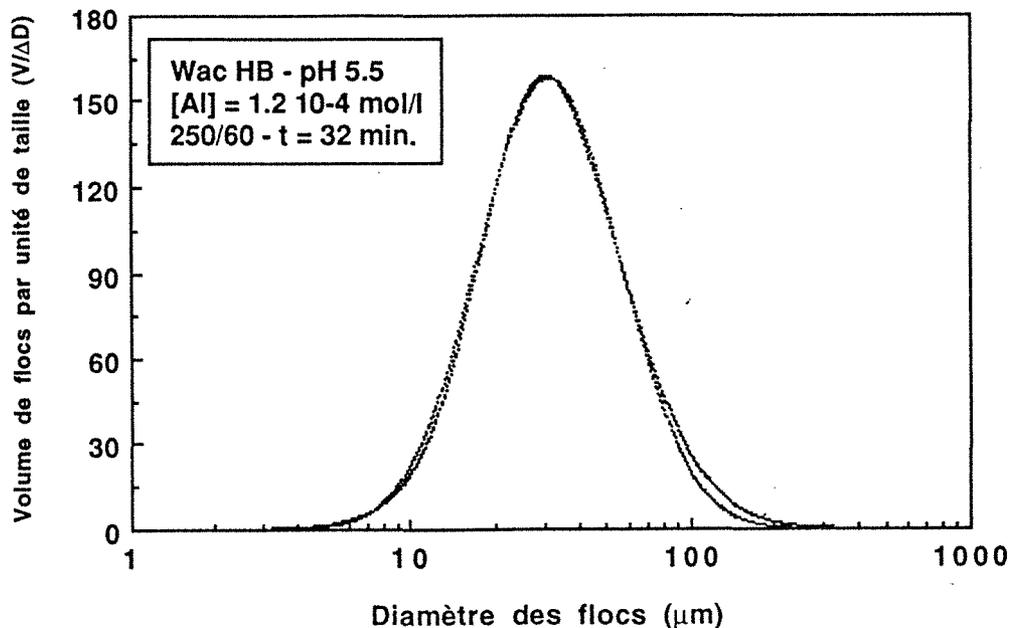
où  $\delta_{(i,j)}$  désigne la probabilité d'obtenir un fragment de taille  $i$  lors de la rupture d'un flocc de taille  $j$ ;  $\delta_{(i,j)} = R_j h_j(i)$  avec  $R_j$  fréquence de rupture du flocc parent et  $h_j(i)$  distribution granulométrique des agrégats fils. Les deux termes supplémentaires de l'équation (2) rendent compte du nombre d'agrégats de taille  $k$  formés par désagrégation de floccs plus gros, et de la disparition de ces mêmes espèces  $k$  en floccs de plus petite taille.

En dépit des nombreux travaux qui leur sont consacrés, les mécanismes de rupture des agrégats en milieu agité restent mal compris; la formulation de la fonction  $\delta_{(i,j)}$  est donc généralement effectuée sur la base d'une comparaison avec

d'autres processus de fragmentation plus faciles à étudier tels que le broyage de particules solides (Ray et Hogg 1987) ou le mélange de liquides immiscibles (Pandya et Spielman 1982). Ray et Hogg s'appuient par exemple sur une hypothétique analogie entre la rupture d'origine hydrodynamique subie par les floccs d'une suspension et la réduction de taille des particules provoquée par un broyeur à boulets, lorsqu'ils proposent d'exprimer la fréquence de rupture du flocc parent sous la forme  $R_j = R_1 (x_i/x_1)^\alpha$  - l'indice 1 représente la classe granulométrique des particules les plus grandes et  $x_i$  la taille de l'agrégat  $i$  - et de décrire la répartition en taille cumulée des fragments par la relation  $H_j(i) = \sum_{l \leq i} h_j(l) = \phi (x_i/x_j)^\gamma + (1-\phi) (x_i/x_j)^\beta$  (Ray et Hogg 1987).

Une fois la fonction  $\delta_{(i,j)}$  spécifiée, il devient possible de répéter avec l'équation (2) les mêmes études analytiques ou numériques que celles entreprises avec l'équation d'agrégation de von Smoluchowski. Aucune tentative de la sorte n'a pourtant été relevée dans la littérature, les auteurs cités plus haut s'étant contentés de déterminer les valeurs des constantes de leurs modèles de rupture à l'aide de données expérimentales. Plusieurs éléments permettent toutefois de penser que le comportement asymptotique des courbes de distribution granulométrique n'est pas affecté par la présence de ruptures au sein des agrégats. On peut notamment montrer par une approche combinatoire, qu'un processus composé uniquement de ruptures et d'agrégations effectuées au hasard, engendre des populations d'agrégats dont les répartitions en taille se confondent dans un système de coordonnées réduites (Cohen 1992). Cette propriété particulière est également vérifiée par les distributions granulométriques de floccs obtenus lorsque coagulation brownienne et fragmentation se conjuguent dans une suspension de particules de latex (Pefferkorn et Stoll 1990), ce qui tend donc à confirmer l'interprétation envisagée.

Une preuve plus manifeste de l'influence de ce phénomène de rupture sur la répartition en taille des agrégats, peut être déduite de la comparaison des courbes granulométriques expérimentales avec les lois de densité log-normale d'ajustement aux temps d'agrégation supérieurs à  $T^*$ . On remarque en effet que la "traîne" aux petites tailles d'agrégats qui matérialise la différence entre les deux courbes considérées, s'estompe progressivement au cours de la phase de dégradation des floccs, et disparaît même complètement au bout d'une trentaine de minutes d'agitation pour les très faibles dosages en flocculant (figure V-32).



**Figure V-32:** Exemple de distribution granulométrique obtenue en fin de période d'agitation lente lorsque la suspension de silice est floculée avec une faible concentration en aluminium.

La fragmentation en milieu turbulent d'agrégats de kaolinite/polymère anionique se déroule selon un scénario similaire et montre également la mise en place graduelle d'une distribution granulométrique de type log-normale (Glasgow et Luecke 1980). De tels résultats semblent conformes au théorème énoncé par Epstein, selon lequel une fréquence de rupture des floccs parents  $R_j = \text{constante}$  quel que soit  $j$  (A), et une répartition en taille des agrégats fils  $h_j(i)$  également indépendante de  $j$  (B), sont deux conditions suffisantes pour obtenir une distribution log-normale des agrégats après un assez grand nombre de ruptures (Epstein 1948). En fait, si (B) représente une approximation vraisemblable et admise en général tacitement dans la littérature (Pandya et Spielman 1982), il est moins probable que (A) soit vérifiée pour une suspension floculée puisque la cohésion d'un agrégat est normalement une fonction de la taille (Glasgow et Hsu 1982 - Bache et Al Ani 1989), et on peut donc raisonnablement prévoir que les conditions (A) et (B) ne sont pas les seules à déterminer une répartition en taille log-normale lorsque des floccs sont soumis de façon prépondérante à un processus de rupture.

## V-4-2 SIGNIFICATION DE LA SEPARATION EN POPULATIONS

Si l'on se réfère à l'équation (2), la coexistence des phénomènes de rupture et d'agrégation doit permettre d'établir un régime d'équilibre dynamique caractérisé par une distribution granulométrique stable au cours du temps. Cependant, les résultats discutés dans le paragraphe précédent ne révèlent à aucun moment l'instauration d'un tel état stationnaire, et loin de justifier l'hypothèse de simultanéité, témoignent plutôt de la succession des événements de croissance et de fragmentation que de leur coïncidence.

On retrouve ce comportement particulier dans la plupart des expériences de floculation, la dégradation plus lente des agrégats qui suit leur formation étant dans ce cas attribuée à la nature partiellement irréversible du processus de rupture (Healy et La Mer 1962 - Tomi et Bagster 1978a - Gregory 1988). Il est par exemple plausible qu'un réarrangement des chaînes de polymère se produise après la fragmentation du floc et donne une conformation moins favorable au renouvellement du pontage (Tomi et Bagster 1978a). De même, on peut imaginer qu'une addition non homogène de flocculant est à l'origine d'agrégats dont la rupture s'accompagne d'une redistribution du polymère entre les particules de la suspension, et qui empêche alors toute reconstruction du floc (Gregory 1988). Mais pour convaincantes qu'elles soient, ces explications de la compensation inexacte des effets de rupture et d'agrégation n'apportent pas pour autant la preuve de l'équilibre présumé.

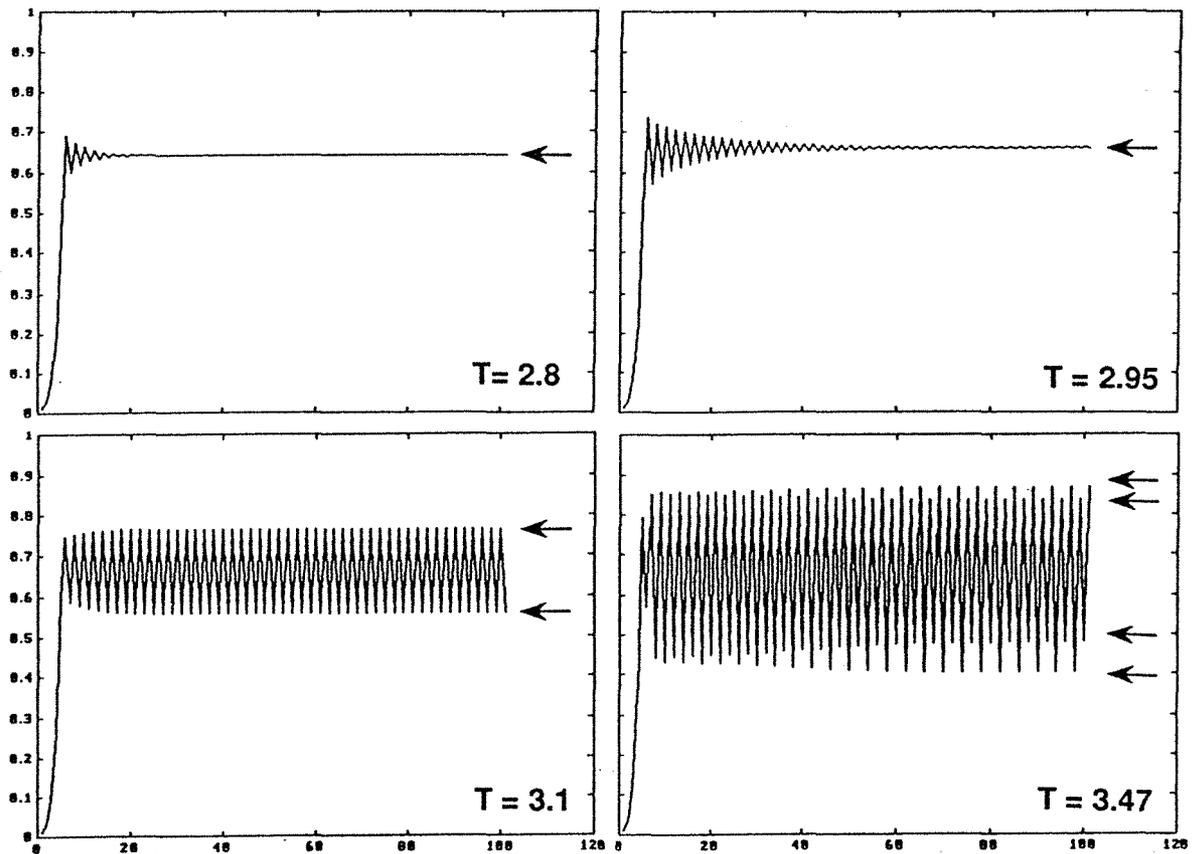
Seule l'évolution des suspensions de particules coagulées semble finalement pouvoir être interprétée en terme d'une participation conjointe des phénomènes de croissance et de fragmentation (Reich et Vold 1959 - Firth et Hunter 1976 - Oles 1992). En effet, la taille moyenne de ces agrégats est alors uniquement fonction de l'intensité de l'agitation et des concentrations en colloïdes et électrolytes, et ne dépend nullement du temps et de l'histoire hydrodynamique du système. Toutefois, obtenir un diamètre de floc constant au cours du temps n'est pas nécessairement le gage d'une action simultanée des deux processus antagonistes de rupture et d'agrégation. Une expérience très élégante de Shinnar - mélange de gouttelettes de cire dont une petite partie a été teintée - montre l'absence de tout contact et échange de matière entre les billes de cire dans certaines conditions d'agitation déterminées (Shinnar 1961). Dans ces circonstances, la taille d'équilibre de l'agrégat de particules coagulées pourrait très bien représenter un état d'isolement hydrodynamique du floc.

Sans diamètre d'équilibre, il paraît difficile de mettre en évidence la simultanéité des phénomènes de rupture et d'agrégation. Pourtant, l'apparition en début de phase de fragmentation d'une distribution granulométrique multimodale peut être considérée comme une des conséquences les plus remarquables de cette compétition. On conçoit intuitivement que si dans le même temps l'agrégation forme des flocs plus gros et la rupture des flocs plus petits, la répartition en taille tend en réponse à s'élargir, jusqu'à se scinder en différentes populations d'agrégats pour des valeurs relativement élevées des taux de croissance et de fragmentation.

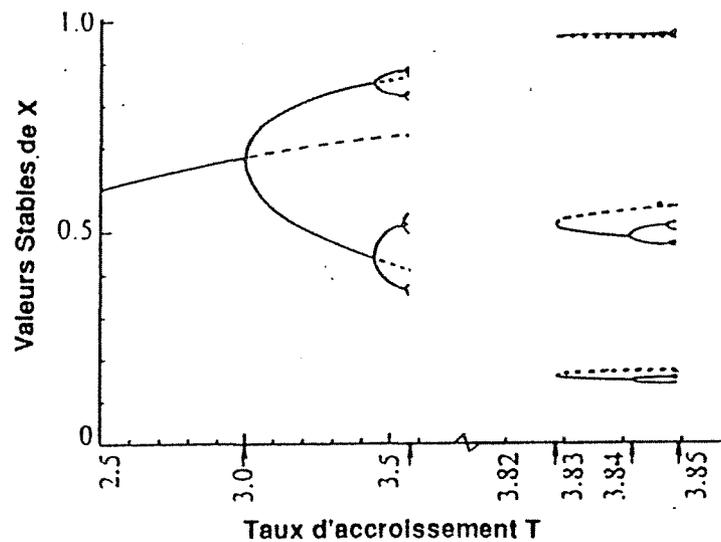
Un modèle mathématique simple, fréquemment utilisé dans des domaines aussi divers que la biologie, la sociologie, ou l'économie, permet de donner une base plus tangible à ce raisonnement. Pour reprendre l'exemple introduit par Brigg et Peat, on s'intéresse à l'évolution d'une colonie de chenilles dont le nombre est volontairement limité par aspersion d'insecticide. Les chenilles se reproduisent en théorie selon une loi de croissance exponentielle -  $N_{n+1} = T N_n$  où  $N_n$  désigne le nombre de larves à la génération  $n$  et  $T$  le taux d'accroissement de la population - et l'influence de l'insecticide sur le développement de cette population est prise en compte en multipliant le taux d'accroissement d'un facteur égal à  $(1 - X_n)$  avec  $X_n = N_n/N_{max}$  et  $N_{max}$  nombre maximal d'individus de la colonie. On obtient ainsi une équation de la forme:  $X_{n+1} = T X_n (1 - X_n)$  dite équation de Verhulst (Brigg et Peat 1991).

Suivant la valeur de  $T$ , le nombre de chenilles observées peut varier de façon très différente d'une génération à l'autre (figure V-33). Lorsque  $1 < T < 3$ , une population initialement très petite se développe rapidement, et se stabilise ensuite progressivement aux deux tiers de sa taille maximale avec toutefois des fluctuations plus fortes et plus durables à mesure que le taux d'accroissement se rapproche de 3. Au delà de cette valeur critique de  $T$ , la colonie étudiée ne converge plus vers une limite déterminée, mais se met à osciller de manière permanente et régulière entre deux valeurs extrêmes. Plus concrètement, ce changement de comportement signifie qu'une petite quantité de chenilles présentes à l'intérieur d'un jardin, procréée frénétiquement pour pulluler la saison suivante; le jardinier emploie alors une dose massive d'insecticide qui ne laisse que quelques larves survivantes difficilement repérables, et le cycle peut donc ainsi se répéter. Pour des valeurs de  $T$  encore plus grandes, l'évolution de la colonie devient dans un premier temps sensiblement plus complexe - le nombre de chenilles varie par exemple entre deux puis quatre valeurs constantes pour un taux d'accroissement de 3.4495, deux, quatre et huit pour  $T = 3.56$ , et de deux à une

infinité pour  $T = 3.57$  - puis, curieusement, se simplifie pour donner des cycles de période trois à partir de  $T = 3.8284$  (figure V-34) (May 1976).



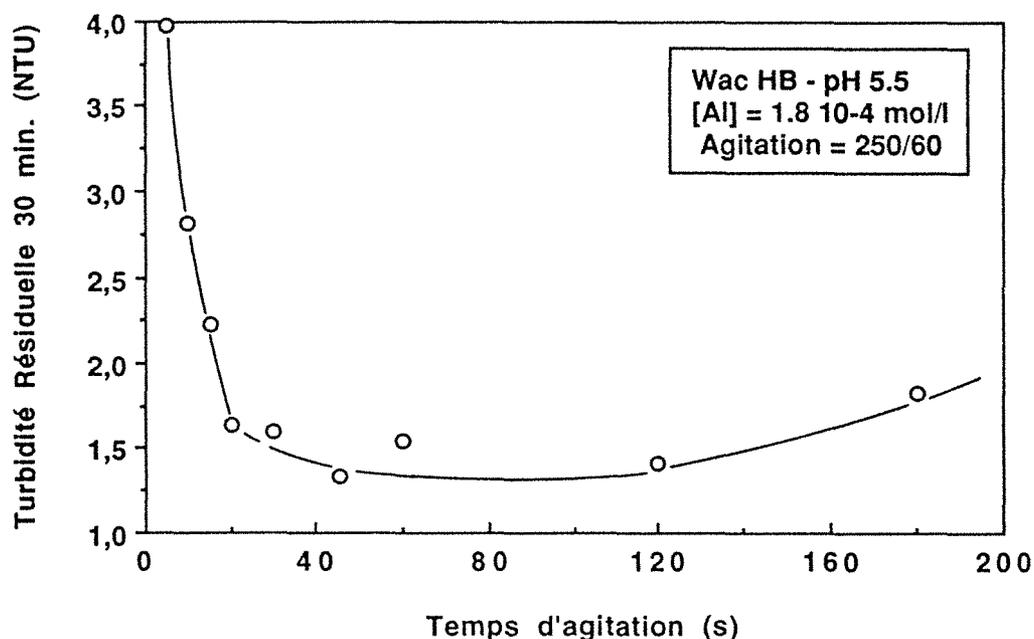
**Figure V-33:** Illustration de l'influence du taux d'accroissement  $T$  de la colonie de chenilles sur l'évolution de cette population. abscisses: nombre de génération  $n$ ; ordonnées  $X = N_t/N_{max}$ .



**Figure V-34:** Représentation du nombre des états stables de la population en fonction de la valeur du taux d'accroissement (d'après May 1976).

La similitude des courbes diamètre modal - temps d'agitation de la silice floculée (cf. figures V-4 et V-7), et des graphes représentés ci-dessus semble particulièrement évidente.  $D_m$  joue donc ici le rôle du nombre de chenilles, et la concentration en floculant que l'on peut comparer à une probabilité de collage dans le cas d'une hétérofloculation, est l'équivalent du taux d'accroissement de la population de larves. Tout comme la structure, la cinétique du processus d'agrégation reste principalement contrôlée par l'adhésion des amas (cf. chapitre IV), et les deux valeurs de  $C^*$  pratiquement identiques obtenues à 60 et 250 trs/min témoignent de cet effet plus secondaire de la vitesse d'agitation sur la croissance des floccs. D'un autre côté, une augmentation de l'intensité du mélange accentue également le phénomène de rupture des agrégats, ce qui explique que les conditions hydrodynamiques de floculation aient néanmoins une influence significative sur le nombre des populations de floccs individualisées.

Le paramètre  $T^*$  est quant à lui identifié au temps au bout duquel la compétition entre termes de croissance et de destruction devient manifeste, moment qui d'après la figure V-33, ne dépend que très faiblement du taux d'accroissement considéré. Un temps  $T^*$  constant en fonction de la concentration en floculant paraît donc être une conséquence directe du modèle envisagé. Notons que la réalité du changement de régime d'agrégation et la valeur de  $T^*$  qui lui est associée, peuvent être vérifiées en mesurant la turbidité résiduelle de la suspension floculée après 30 minutes de sédimentation et pour différents temps de mélange (figure V-35).

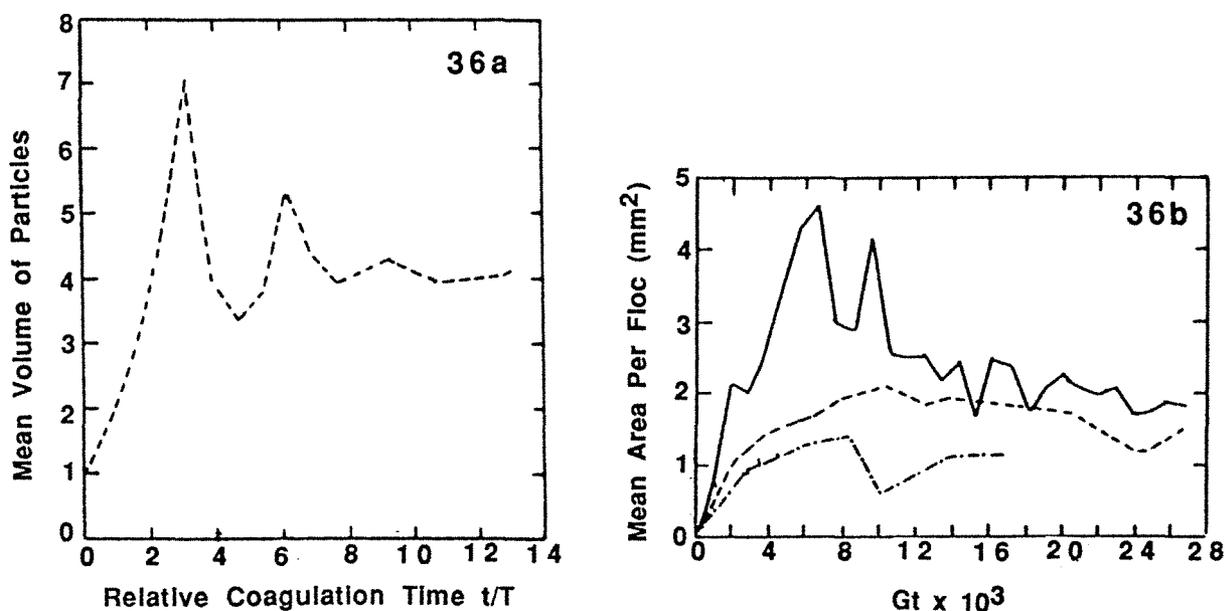


**Figure V-35:** Vérification de la valeur de  $T^*$  par une mesure de la turbidité résiduelle du surnageant après décantation de la suspension floculée.

La relation de Verhulst permet finalement de rendre compte du mécanisme d'apparition des distributions granulométriques multimodales, du nombre des populations qui les constitue, et de l'instant de leur formation. Justifier cette forme spécifique pour un diamètre d'agrégat se révèle plus délicat. Si l'hypothèse d'une croissance exponentielle des floccs peut être confirmée numériquement et expérimentalement pour une agrégation limitée par l'adhésion des amas (Lin et al. 1989 - Olivier et Sorensen 1990), et que l'existence d'un diamètre de floc maximal  $D_{max}$  est communément admise dans la littérature, la possibilité de rompre des particules de taille inférieure à  $D_{max}$  est en revanche implicitement écartée par la plupart des auteurs (Parker et al. 1972 - Tomi et Bagster 1978 - Tambo et Hozumi 1979). Pourtant, la nature statistique de l'interaction fluide/agrégat ne fait aucun doute (Pandya et Spielman 1982), et il semble donc acceptable que le processus de fragmentation s'exerce d'autant plus fortement que la taille du floc devient voisine de  $D_{max}$  ainsi que l'exprime le facteur  $(1 - X_n)$ .

En fait, le phénomène de séparation en populations d'agrégats est même probablement intrinsèque à l'équation (2). Sans toutefois poursuivre leurs investigations jusqu'à observer le phénomène de dédoublement de période, Fair et Gemmell montrent qu'une simulation numérique rudimentaire de cette équation - fréquences de collision orthocinétique de von Smoluchowski et rupture en  $n$  parties égales au moment où la taille de l'agrégat dépasse  $D_{max}$  - détermine des fluctuations plus ou moins fortes du diamètre autour de sa valeur moyenne lorsque les taux relatifs de croissance et de rupture deviennent importants (figure V-36a) (Fair et Gemmell 1964). Ils remarquent également que cette croissance oscillatoire peut être reproduite expérimentalement au cours de l'hydrolyse d'une solution de sulfate ferrique (figure V-36b), et suggèrent alors d'arrêter l'agitation de la suspension flocculée au premier pic de taille afin d'améliorer la sédimentation des agrégats.

Une autre conséquence un peu plus fondamentale de l'apparition soudaine de ces différentes populations de floccs durant l'agrégation, concerne l'organisation présumée de l'agrégat en plusieurs niveaux de structure (cf. paragraphe IV-1-2). En effet, une partie des résultats sur lesquels est fondé ce schéma de structuration - modification des propriétés rhéologiques ou de sédimentation d'une suspension flocculée soumise à une augmentation du taux de cisaillement (Michaels et Bolger 1962a - 1962b), ou encore production de fragments de taille calibrée lors de la rupture de floccs (François et van Haute 1985) - pourrait tout aussi bien être attribuée à la mise en place d'une répartition en taille multimodale des agrégats.



**Figure V-36:** Résultats expérimentaux et numériques de Fair et Gemmel 1964;  
*a/ Simulation numérique de la croissance des agrégats.*  
*b/ Mesure de la taille de floc de sulfate ferrique en fonction du temps;*  
 $[Fe] = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  -  $G = 3.2 \text{ s}^{-1}$  -  $pH = 6.8$ .

### V-4-3 LOIS D'EVOLUTION DE LA GRANULOMETRIE

#### V-4-3-1 "Croissance" des floccs

Aucune forme intégrée même simplifiée de l'équation (2) n'est actuellement disponible dans la littérature, ce qui se comprend aisément vu la difficulté à résoudre l'équation d'agrégation de von Smoluchowski dont elle est dérivée. On ne peut donc rapporter la loi de croissance  $D_m = k t$  observée lors de la formation des floccs à une situation théorique particulière. Il est cependant possible de mettre en évidence une augmentation linéaire identique de la taille moyenne des agrégats avec le temps d'agitation dans le cas de particules de latex coagulées dans un réacteur de type Couette (Oles 1992), ou pour une suspension de kaolinite flocculée en utilisant du sulfate d'aluminium (François et van Haute 1984). Les simulations numériques effectuées par Fair et Gemmel (cf. paragraphe V-4-2) et l'étude de la relation de Verhulst pour des taux d'accroissements supérieurs à 2 (cf. figure V-33), montrent également des courbes d'évolution du diamètre moyen en fonction du temps dont la plus grande partie peut être assimilée à un segment de droite, et il semble finalement que cette relation proportionnelle entre diamètre

modal et temps de croissance soit une caractéristique générale d'une agrégation associant simultanément rupture et croissance.

#### **V-4-3-2 "Rupture" des floccs**

On considère généralement qu'un flocc soumis à une agitation turbulente peut ou se fragmenter et/ou s'éroder. La fragmentation se produit lorsque les fluctuations des contraintes hydrodynamiques appliquées sur deux côtés opposés de l'agrégat excèdent sa force de cohésion (Thomas 1964 - Boadway 1978 - Tomi et Bagster 1978), et l'érosion de particules élémentaires de la surface du flocc provient des mouvements relatifs du fluide et de l'agrégat.(Argaman et Kaufman 1970 - Parker et al. 1972).

La facilité à concevoir la forme de cette rupture explique sans doute que très peu de travaux expérimentaux aient été consacrés à la vérification de l'existence effective de ces deux mécanismes. De simples photographies de floccs placés à l'intérieur d'un jet turbulent suffisent pourtant à mettre en évidence le processus de fragmentation (Glasgow et Hsu 1982). Cette technique se révèle toutefois inefficace à détecter une quelconque érosion des agrégats en raison de son faible pouvoir de résolution, et il est donc nécessaire de réaliser la rupture des floccs directement sous un microscope pour montrer que fragmentation et érosion procèdent simultanément ou séparément suivant les caractéristiques chimiques (nature des agrégats) et physiques (taux de cisaillement) du système étudié (Quigley et Spielman 1976 - Pandya et Spielman 1982).

Au premier abord, l'évolution relative des différentes populations d'agrégats durant la phase de mélange lent donne l'impression que les gros floccs se fragmentent en agrégats de taille petite et moyenne, et que la diminution graduelle du diamètre modal de chacune de ces populations identifie une érosion de l'ensemble des floccs (cf. paragraphe V-3-2). En fait, la modalité de cette rupture importe beaucoup moins que la dégradation sous-jacente qu'elle révèle, et qui démontre que la coexistence rupture/agrégation n'est nullement synonyme d'un équilibre dynamique entre ces deux processus. Le flocc de silice se comporte donc de façon analogue à un agrégat obtenu par addition de polymère organique, et une fois détruit il ne se reforme que partiellement.

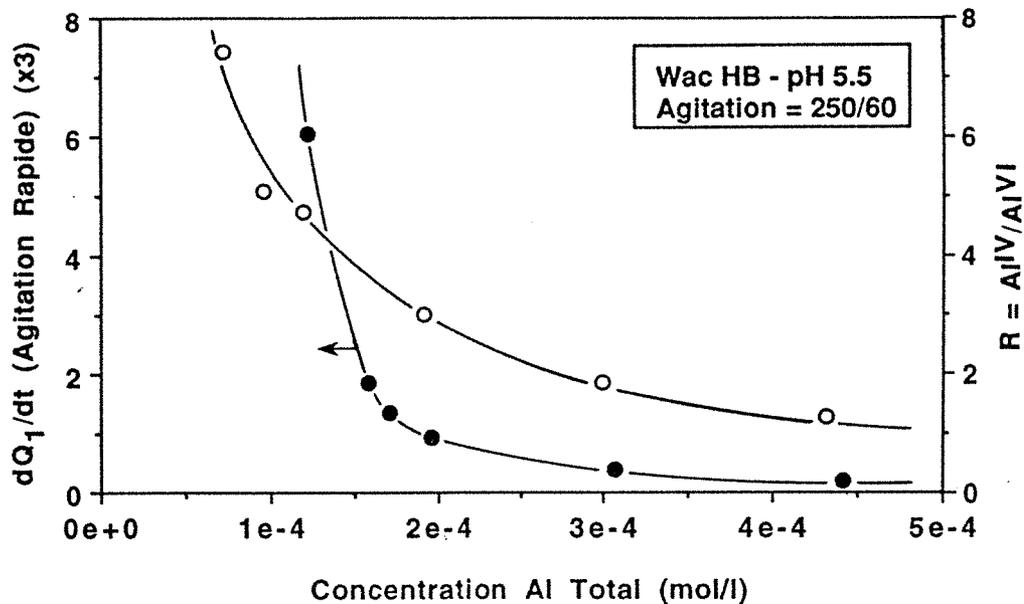
Une altération du pontage résultant de la fragmentation de l'agrégat ou un problème de mélange de la solution de flocculant sont habituellement invoqués

pour expliquer une telle dégradation, et confèrent au phénomène de rupture un caractère irréversible (cf. paragraphe V-4-2). Cependant, la linéarité en fonction du temps des lois de diminution du diamètre modal et de l'abondance de la population des gros floccs, ainsi que le respect de cette décroissance linéaire lors du changement de vitesse d'agitation de 250 à 60 trs/min (cf. paragraphe V-3-2), impliquent que les floccs se reconstituent identiques à eux mêmes à la suite d'un événement de fragmentation ou d'érosion. Plutôt qu'une irréversibilité inhérente au processus de rupture, la dégradation de la silice flocculée semble donc traduire une réaggrégation incomplète des particules.

Dans ce contexte, les coefficients  $dQ_1/dt$  et  $dD_1/dt$  définis au paragraphe V-3-3 ne sont plus interprétés comme une mesure de la cohésion de l'agrégat, mais expriment la plus ou moins grande difficulté du flocc à se reconstruire tant en nombre qu'en diamètre. L'influence de la concentration en flocculant sur ces deux paramètres correspond alors non pas à la formation de ponts d'aluminium hydrolysé de taille plus importante et plus résistants à la rupture, mais à l'existence en surface de la silice d'une plus grande quantité de polycations Al disponibles pour le renouvellement du pontage des particules.

Une comparaison rapide des courbes d'évolution en fonction de la concentration en aluminium du taux  $dQ_1/dt$  dit de fragmentation et du rapport  $A_{IV}/A_{VI}$ , montre que ces deux quantités varient effectivement de façon similaire, sans que cette corrélation représente pour autant un argument en faveur du mécanisme de régénération incomplète du flocc (figure V-37). En effet, la possibilité d'éventuelles ruptures des ponts d'aluminium hydrolysé ne doit en aucun cas être exclue puisque les séquences de rupture/réagitation indiquent que ce sont justement les floccs obtenus à vitesse d'agitation lente, et donc avec la plus grande proportion de phase de liaison, qui ne se reforment pas après fragmentation (cf. paragraphe V-3-4).

Finalement, on peut remarquer que l'expression de la variation de l'abondance de la population des gros floccs en fonction du temps et de l'intensité d'agitation ( $Q_1 = \mu G t$ ) s'apparente nettement à la relation déterminée par Kao et Mason pour la déaggrégation d'assemblages de sphères plastiques non cohérentes en suspension dans une huile au silicone. Ces auteurs observent en effet qu'une loi du type  $(R_0^3 - R_t^3) = k G t$  où  $R_t$  désigne le rayon de l'amas à l'instant  $t$  et  $k$  une constante, permet de décrire la dispersion des particules élémentaires indépendamment de la nature de l'écoulement modèle (extension ou cisaillement) dans lequel cet amas a été disposé (Kao et Mason 1975).



**Figure V-37:** Comparaison des courbes d'évolution en fonction de la concentration en aluminium de la vitesse dite de fragmentation et du rapport  $AIV/AIVI$  mesurant l'importance de la phase de liaison.

#### V-4-4 CONCLUSION

L'image du floc qui se dégage de cette étude est celle d'un objet qui se fait et se défait continuellement en échangeant des particules avec l'ensemble des autres agrégats de la suspension. Les valeurs relatives des taux d'apport (agrégation) et de départ (déagrégation) organisent la suspension floculée en différentes populations d'agrégats dont les tailles moyennes représentent des valeurs stables pour le système. Le phénomène de dégradation qui se superpose à cet équilibre dynamique résulterait du nombre discret de liaisons entre les particules et ne devrait donc pas s'observer dans le cas d'une coagulation.

## CONCLUSION

Les principales conclusions de cette étude peuvent s'énoncer de la façon suivante:

La déstabilisation de la silice par un sel d'aluminium hydrolysé s'accompagne de la formation de sites aluminosilicatés superficiels chargés négativement. La présence de ces sites suppose qu'une partie des polycations Al se soient dépolymérisés au contact de la silice, et implique qu'ils servent de point d'ancrage potentiel pour les espèces floculantes. Le pH et la vitesse de mélange influencent les quantités relatives d'aluminium polymérique et de sites Al tétracoordonnés obtenues, sans toutefois modifier la nature du mécanisme de déstabilisation.

Cette consommation d'aluminium par la surface de la silice contrôle l'organisation de la structure des agrégats, d'une part en limitant le nombre de polycations Al à l'origine des ponts interparticulaires, et d'autre part en déterminant une probabilité de collage des amas voisine de zéro. Le résultat de cette double influence est une augmentation progressive de la dimension fractale des floccs de silice avec la concentration en aluminium jusqu'à la valeur maximale de 2,1 qui caractérise une agrégation d'amas limitée par l'adhésion. L'action structurante du polymère Al se manifeste seulement en présence d'un excès de floculant, et a pour effet de diminuer la dimension fractale des agrégats.

La croissance des agrégats s'effectue sous la forme d'une répartition en taille monomodale qui se scinde par la suite en une, deux ou trois populations de floccs suivant la concentration en floculant et l'intensité de l'agitation. La mise en place de ces distributions granulométriques multimodales est attribuée à la coexistence des phénomènes de croissance et de désagrégation au sein de la suspension. Une dégradation lente et régulière des floccs se produit au cours de la phase d'agitation lente, et serait inhérente au pontage des particules.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADACHI Y., OOI S. (1990) - Geometrical Structure of a Floc: J. Colloid Interface Sci., **135**, 374 - 384.
- ADU-WUSU K., WILCOX W.R. (1991) - Kinetics of Silicate Reaction with Gibbsite: J. Colloid Interface Sci., **143**, 127 - 138.
- ALLEN L.H., MATIJEVIC E. (1969) - Stability of Colloidal Silica. I. Effect of Simple Electrolytes: J. Colloid Interface Sci., **31**, 287 - 296.
- AMIRTHARAJAH A., MILLS K.M. (1982) - Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation: J. Amer. Water Works Ass., **74**, 210 - 216.
- ARGAMAN Y., KAUFMAN W.J. (1970) - Turbulence and Flocculation: J. Sanit. Engng. Div., **96**, 223 - 241.
- AUBERT C., CANNEL D.S. (1986) - Restructuring of Colloidal Silica Aggregates: Phys. Rev. Lett., **56**, 738 - 741.
- AXELOS M.A.V. (1984) - Etude par Diffusion des Rayons X aux Petits Angles du Mécanisme de Coagulation-Flocculation d'une Silice Colloïdale en Présence d'une Solution de Chlorure d'Aluminium Partiellement Neutralisée: Thèse Université d'Orléans.
- AXELOS M.A.V., TCOUBAR D., BOTTERO J.Y. (1989) - Small-Angle X-ray Scattering Investigation of the Silica/Water Interface: Evolution of the Structure with pH: Langmuir, **5**, 1186 - 1190.
- BACHE D.H., AL ANI S.H. (1989) - Development of a System for Evaluating Floc Strength: Wat. Sci. Tech., **21**, 529 - 537.
- BACHE D.H., RASOOL E., ALI A., MCGILLIGAN J.F. (1994) - Floc Character: Measurement and Role in Optimum Dosing: Proceedings of IWSA-IAWQ Workshop on "Optimal Dosing of Coagulants and Flocculants", Mulheim an der Ruhr.
- BERGAYA F. (1990) - Argiles à Piliers: dans "Matériaux Argileux. Structure, Propriétés et Applications". Ed. A. Decarreau; Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 513-537.
- BERSILLON J.L. (1977) - Clarification des Eaux par l'utilisation des Polymères Basiques d'Aluminium: Thèse Université Nancy I.
- BLACK A.P., VILARET M.R. (1969) - Effect of Particle Size on Turbidity Removal: J. Amer. Water Works Ass., **61**, 209 - 214.
- BOADWAY J.D. (1978) - Dynamics of Growth and Breakage of Alum Floc in Presence of Fluid Shear: J. Env. Engng. Div., **104**, 901 - 915.
- BOTET R., JULLIEN R., KOLB M. (1984) - Hierarchical Model for Irreversible Kinetic Cluster Formation: Journal of Physics A, **17**, L75 - L79.
- BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F., POIRIER J.E. (1980) - Studies of Hydrolyzed Aluminum Chloride Solutions. 1. Nature of Aluminum Species and Composition of Aqueous Solutions: J. Phys. Chem., **84**, 2933 - 2939.
- BOTTERO J.Y., TCHOUBAR D., CASES J.M., FIESSINGER F. (1982) - Investigation of the Hydrolysis of Aqueous Solutions of Aluminum Chloride. 2. Nature and Structure by Small-Angle X-ray Scattering: J. Phys. Chem., **86**, 3667 - 3673.

**BOTTERO J.Y., AXELOS M.A.V., TCHOUBAR D., CASES J.M., FRIPIAT J.J., FIESSINGER F. (1987)** - Mechanism of Formation of Aluminum Trihydroxyde from Keggin  $Al_{13}$  Polymers: J. Colloid Interface Sci., **117**, 47 - 57.

**BOTTERO J.Y., BRUANT M., CASES J.M., CANET D., FIESSINGER F. (1988)** - Adsorption of Non Ionic Polyacrylamide on Sodium Montmorillonite. Relation between Adsorption, Zeta Potential, Turbidity, Enthalpy of Adsorption Data and  $^{13}C$  NMR in Aqueous Solution: J. Colloid Interface Sci., **124**, 515 - 527.

**BOTTERO J.Y., TCOUBAR D., AXELOS M.A.V., QUIENNE P., FIESSINGER F. (1990)** - Flocculation of Silica Colloids with Hydroxy Aluminum Polycations. Relation between Floc Structure and Aggregation Mechanisms: Langmuir, **6**, 596 - 602.

**BOTTERO J.Y., LARTIGES B.S., SUTY H. (1992)** - Nouveau Procédé de Coagulation-Floculation: Brevet, France 92.08151.

**BRATBY J., MILLER M.W., MARAIS G.R. (1977)** - Design of Flocculation Systems from Batch Test Data: Water SA, **3**, 173 - 182.

**BRIGGS J., PEAT F.D. (1991)** - Un miroir turbulent. Guide illustré de la théorie du Chaos: Ch. 3, 53 - 65; InterEditions.

**BRUANT M. (1986)** - Etude de la Déstabilisation de Suspensions de Montmorillonite par des Polymères Organiques et Inorganiques: Thèse I.N.P.L. Nancy.

**CAMP T.R., STEIN P.C. (1943)** - Velocity gradients and internal work in fluid motion: J. Boston Soc. Civil Eng., **30**, 219 - 237.

**CLARK M.M., FLORA J.R.V. (1991)** - Floc Restructuring in Varied Turbulent Mixing: J. Colloid Interface Sci., **147**, 407 - 421.

**CLOOS P., LEONARD A.J., MOREAU J.P., HERBILLON A., FRIPIAT J.J. (1969)** - Structural Organisation in Amorphous Silico-Aluminas: Clays and Clay Minerals, **17**, 279 - 287.

**COHEN R.D. (1992)** - The Self-Similar Cluster Size Distribution in Random Coagulation and Breakup: J. Colloid Interface Sci., **149**, 261 - 270.

**COHEN STUART M.A., FLEER G.J., BIJSTERBOSCH B.H. (1982)** - Adsorption of Poly(vinyl pyrrolidone) on Silica. II The Fraction of Bound Segments, Measured by a Variety of Techniques: J. Colloid Interface Sci., **90**, 321 - 334.

**COSGROVE T., OBEY T.M., VINCENT B. (1986)** - The Configuration of Sodium Poly(styrene sulfonate) at Polystyrene/Solution Interfaces: J. Colloid Interface Sci., **111**, 409 - 418.

**COUTY R. , TAUTELLE F., ZANNI-THEVENEAU H. (1987)** - Détermination des Fréquences de Vibrations des Octaèdres ( $AlO_6$ ) et des Tétraèdres ( $AlO_4$ ) au moyen des Spectroscopies Infra-rouge et RMN-MAS: C. R. Acad. Sc. Paris, **304**, 165 - 167.

**CROZET M. (1991)** - Etude de Polychlorosulfates Basiques d'Aluminium par RMN de  $^{27}Al$ : D.E.A. de ENSPCI.

**DE KIMPE C., GASTUCHE M.C., BRINDLEY G.W. (1961)** - Ionic Coordination in Alumino-Silicic Gels in Relation to Clay Mineral Formation: American Mineralogist, **46**, 1370 - 1381.

**DENAIX L. (1993)** - Synthèse et Propriétés d'Aluminosilicates non Lamellaires: l'Imogolite et les Allophanes: Thèse Université Paris VI.

**DENTEL S.K. (1988)** - Application of the Precipitation-Charge Neutralization Model of Coagulation: Environ. Sci. Technol., **22**, 825 - 832.

- DENTEL S.K., GOSSET J.M. (1988)** - Mechanisms of Coagulation with Aluminum Salts: J. Amer. Water Works Ass., **80**, 187 - 197.
- DESBOS G., LAPLACE C. (1990)** - Flocculation Economique d'une Eau par Création d'une Phase de Coagulation Prolongée: Tribune de l'eau, **42**, 28 - 34.
- DUMONT F., AMERYCKS G., WATILLON A. (1990)** - Heterocoagulation between small and large colloidal particles. Part I. Equilibrium aspects: Colloids Surfaces, **51**, 171 - 188.
- ELAISSARI A., PEFFERKORN E. (1991)** - Polyelectrolyte Adsorption at Solid/Liquid Interfaces: A Simple Model for the Structural Relaxation and Excluded Area Effects: J. Colloid Interface Sci., **143**, 85 - 91.
- EPSTEIN B. (1948)** - Logarithmico-Normal Distribution in Breakage of Solids: Ind. Eng. Chem., **40**, 2289 - 2291.
- FAIR G.M., GEMMELL R.S. (1964)** - A Mathematical Model of Coagulation: J. Colloid Science, **19**, 360 - 372.
- FIESSINGER F. (1978)** - Coagulation and Flocculation Part I: Coagulation: Congress of International Water Supply Assoc., Kyoto, Japan, Special Subject n°3.
- FIRTH B.A., HUNTER R.J. (1976)** - Flow Properties of Coagulated Colloidal Suspensions. I- Energy Dissipation in the Flow Units: J. Colloid Interface Sci., **57**, 248 - 256.
- FITZGERALD J.F., MURALI C., NEBO C.O., FUERSTENAU M.C. (1992)** - Synthesis, Chemical Analyses, and Solid-State NMR Studies of Aluminum Silicate Hydrosols: J. Colloid Interface Sci., **151**, 299 - 316.
- FOISSY A. (1985)** - Analyses de l'Adsorption d'Ions et d'Acides Polyacryliques dans les Dispersions Aqueuses de Dioxyde de Titane: Thèse, Université de Franche-Comté, p 122.
- FRANÇOIS R.J., VAN HAUTE A.A. (1984)** - The Role of Rapid Mixing Time on a Flocculation Process: Wat. Sci. Tech., **17**, 1091 - 1101.
- FRANÇOIS R.J., VAN HAUTE A.A. (1985)** - Structure of Hydroxyde Floccs: Water Research, **19**, 1249 - 1254.
- FRANÇOIS R.J. (1987)** - Strength of Aluminium Hydroxyde Floccs: Water Research, **21**, 1023 - 1027.
- FRIEDLANDER S.K., WANG C.S. (1966)** - The Self-Preserving Particle Size Distribution for Coagulation by Brownian Motion: J. Colloid Interface Sci., **22**, 126 - 132.
- FRIEDLANDER S.K. (1977)** - Smoke, Dust and Haze: Wiley, New York.
- FURRER G., LUDWIG C., SCHINDLER P.W. (1992)** - On the chemistry of the Keggin Al13 Polymer. I Acid-Base Properties: J. Colloid Interface Sci., **149**, 56 - 67.
- FYFE C.A. (1983)** - Solid State NMR for Chemists: C.F.C. Press, Publisher.
- GLASGOW L.A., LUECKE R.H. (1980)** - Mechanisms of Deaggregation for Clay-Polymer Floccs in Turbulent Systems: Ind. Eng. Chem. Fund., **19**, 148 - 156.
- GLASGOW L.A., PING HSU JYH (1982)** - An Experimental Study of Flocc Strength: AIChE, **28**, 779 - 785.
- GREGORY J. (1973)** - Rates of Flocculation of Latex Particles by Cationic Polymers: J. Colloid Interface Sci., **42**, 448 - 456.

- GREGORY J. (1976)** - The Effect of Cationic Polymers on the Colloidal Stability of Latex Particles: J. Colloid Interface Sci., **55**, 35 - 44.
- GREGORY J. (1988)** - Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions: Colloids Surfaces,**31**, 231 - 253.
- HACKLEY V.A., ANDERSON M.A. (1989)** - Effects of Short-Range Forces on the Long-Range Structure of Hydrous Iron Oxide Aggregates: Langmuir, **5**, 191 - 198.
- HAM R.K., CHRISTMAN R.F. (1969)** - Agglomerate Size Changes in Coagulation: Journal of the Sanitary Engineering Division, **95**, 481 - 502.
- HEALY T.W., LA MER V.K. (1962)** - The Adsorption-Flocculation Reactions of a Polymer with an Aqueous Colloidal Dispersion: J. Phys. Chem., **66**, 1835 - 1838.
- HIDY G.M. (1965)** - On the Theory of the Coagulation of Noninteracting Particles in Brownian Motion: J. Colloid Sci., **20**, 123 - 144.
- HIGASHITANI K., INADA N., OCHI T. (1991)** - Floc Breakup along Centerline of Contractile Flow to Orifice: Colloids Surfaces, **56**, 13 - 23.
- HINGSTON F.J., RAUPACH M. (1967)** - The Reaction between Monosilicic Acid and Aluminum Hydroxide. I. Kinetics of Adsorption of Silicic Acid by Aluminum Hydroxide: Aust. J. Soil Res. , **5**, 295 - 309.
- HUMBERT B. (1991)** - Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries Infrarouge et Raman. Application à l'étude des silices divisées: Thèse Université de Nancy I.
- ILDEFONSE P., CALAS G., KIRKPATRICK R.J., MONTEZ B., FLANK A.M., LAGARDE P. (1992)** - Local Environment of Aluminum in Amorphous Alumino-Silicates by using XANES and MAS NMR: Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, KHARAKA Y.K. & MAEST A.S. Editeurs.
- ILER R.K. (1971)** - Relation of Particle Size of Colloidal Silica to the Amount of a Cationic Polymer Required for Flocculation and Surface Coverage: J. Colloid Interface Sci., **37**, 365 - 373.
- ILER R.K. (1973)** - Effect of Adsorbed Alumina on the Solubility of Amorphous Silica in Water: J. Colloid Interface Sci., **43**, 399 - 408.
- ILER R.K. (1976)** - The Effect of Surface Aluminosilicate ions on the Properties of Colloidal Silica: J. Colloid Interface Sci., **55**, 25 - 34.
- ISHIBASHI T. (1980)** - Coagulation Mechanisms: An Electron Microscopic Study Using Aluminum Sulfate: J. Amer. Water Works Ass., **72**, 514 - 518.
- JAMES R.O., WIESE G.R., HEALY T.W. (1977)** - Charge Reversal Coagulation of Colloidal Dispersions by Hydrolysable Metal Ions: J. Colloid Interface Sci., **59**, 381 - 385.
- JULLIEN R., KOLB M. (1984)** - Hierarchical Model for Chemically Limited Cluster-Cluster Aggregation: Journal of Physics A, **17**, L639 - L643.
- JULLIEN R. (1986)** - Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals: Annales des Télécommunications, **41**, 343.
- JULLIEN R., MEAKIN P. (1989)** - Simple Models for the Restructuring of Three-Dimensional Ballistic Aggregates: J. Colloid Interface Sci., **127**, 265 - 272.
- KAO S.V., MASON S.G. (1975)** - Dispersion of Particles by Shear: Nature, 619 - 621.
- KEYS R.O., HOGG R. (1978)** - Mixing Problems in Polymer Flocculation: AIChE Symposium Series, **75**, 63 - 72.

**KIM W., LUDWIG H.F., BISHOP W.D. (1965)** - Cation-Exchange Capacity and pH in the Coagulation Process: J. Amer. Water Works Ass., **57**, 327 - 348.

**KLIMPEL R.C., HOGG R. (1986)** - Effects of Flocculation Conditions on Agglomerate Structure: J. Colloid Interface Sci., **113**, 121 - 131.

**KLIMPEL R.C., HOGG R. (1991)** - Evaluation of Floc Structures: Colloids Surfaces, **55**, 279 - 288.

**LAGVANKAR A.L., GEMMELL R.S. (1968)** - A Size-Density relationship for Floccs: J. Amer. Water Works Ass., **60**, 1040 - 1046.

**LAINÉ J.M. (1987)** - Influence des phénomènes de désagrégation/réagrégation sur le processus de floculation: D.E.A. Techniques et Gestion de l'Environnement, Université Paris XII.

**LA MER V.K. (1964)** - Coagulation Symposium - Introduction: J. Colloid Science, **19**, 291.

**LA MER V.K., HEALY T.W. (1963)** - The Role of Filtration in Investigating Flocculation and Redispersion of Colloidal Dispersions: J. Phys. Chem., **67**, 2417 - 2420.

**LANGELIER W.F., LUDWIG H.F. (1949)** - Mechanism of Flocculation in the Clarification of Turbid Waters: J. Amer. Water Works Ass., **41**, 163 - 181.

**LIGNER G., BALARD H., VIDAL A., PAPIRER E., CZERNICHOWSKI M., ERRE R., LEVITZ P., VAN DAMME H., GALLAS J.P., HEMEDY J.F., LAVALLEY J.C., BARRES O., BURNEAU A., GRILLET Y., TUEL A., HOMMEL H., LEGRAND A.P. (1990)** - Hydroxyles Superficiels des Silices Divisées: Advances in Colloids and Surfaces, **33**, 91 - 330.

**LIN M.Y., LINDSAY H.M., WEITZ D.A., BALL R.C., KLEIN R., MEAKIN P. (1989)** - Universality in colloid aggregation: Nature, **339**, 360 - 362.

**LIN M.Y., KLEIN R., LINDSAY H.M., WEITZ D.A., BALL R.C., MEAKIN P. (1990)** - The Structure of Fractal Colloidal Aggregates of Finite Extent: J. Colloid Interface Sci., **137**, 263 - 280.

**LINDQUIST G.M., STRATTON R.A. (1976)** - The Role of Polyelectrolyte Charge Density and Molecular Weight on the Adsorption and Flocculation of Colloidal Silica with Polyethylenimine: J. Colloid Interface Sci., **55**, 45 - 59.

**LINKE W.F., BOOTH W.F. (1960)** - Physical Chemical Aspects of Flocculation by Polymers: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **217**, 364 - 371.

**LIPPMAA E., MÄGI M., SAMOSON A., TARMAK M., ENGELHARDT G. (1981)** - Investigation of the Structure of Zeolites by Solid State High Resolution <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy: J. Am. Chem. Soc., **103**, 4992 - 4996.

**LIPPMAA E., SAMOSON A., MÄGI M. (1986)** - High Resolution <sup>27</sup>Al NMR of Aluminosilicates: J. Am. Chem. Soc., **108**, 1730 - 1735.

**LOEWENSTEIN W. (1954)** - The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates: American Mineralogist, **39**, 92 - 96.

**LUCIUK G.M., HUANG P.M. (1974)** - Effect of Monosilicic Acid on Hydrolytic Reactions of Aluminum: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **38**, 235 - 244.

**LYKLEMA J., FLEER G.F. (1987)** - Electrical Contributions to the Effect of Macromolecules on Colloid Stability: Colloids Surfaces, **25**, 357 - 368.

**MABIRE F., AUDEBERT R., QUIVORON C. (1984)** - Flocculation Properties of Some Water-Soluble Cationic Copolymers toward Silica Suspensions: A Semiquantitative Interpretation of the Role of Molecular Weight and Cationicity through a "Patchwork" Model: J. Colloid Interface Sci., **97**, 120 - 136.

- MALLEVIALLE J., CHAMBOLLE T. (1990)** - La Qualité de l'Eau: La Recherche, **21**, 598 - 606.
- MANDELBROT B. (1984)** - Les Objets Fractals. Forme, Hasard et Dimension, Flammarion 2ème Edition.
- MASION A., BOTTERO J.Y., THOMAS F., TCHOUBAR D. (1994)** - Chemistry and structure of Al(OH)/organics precipitates. A small angle X-ray scattering study. Part II speciation and structure of the aggregates: submitted to Langmuir.
- MATIJEVIC E., MATHAI K.G., OTTEWILL R.H., KERKER M. (1961)** - Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation. III. Aluminum: J. Phys. Chem., **65**, 826 - 830.
- MATIJEVIC E., JANAUER G.E., KERKER M. (1964)** - Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions. I. Aluminum Nitrate: J. of Colloid Science, **19**, 333 - 346.
- MATIJEVIC E., BLEIER A. (1977)** - Heterocoagulation. IV. Stability of Polyvinyl Chloride Latex and Ludox HS Silica in the Presence of Aluminum Species: Croata Chemica Acta, **50**, 93 - 105.
- MATTSON S. (1928)** - Cataphoresis and the Electrical Neutralization of Colloidal Material: J. Phys. Chem., **32**, 1532 - 1552.
- MAY R.M. (1976)** - Simple Mathematical Models with very Complicated Dynamics: Nature, **261**, 459 - 467.
- McLEOD J.B. (1964)** - On the Scalar Transport Equation: Proc. London Math. Soc., **14**, 445 - 458.
- MEAKIN P. (1984a)** - Diffusion-Limited Aggregation in Three Dimensions: Results from a New Cluster-Cluster Aggregation Model: J. Colloid Interface Sci., **102**, 491 - 504.
- MEAKIN P. (1984b)** - Computer Simulation of Cluster-Cluster Aggregation Using Linear Trajectories: Results from Three-Dimensional Simulations and a Comparison with Aggregates Formed Using Brownian Trajectories: J. Colloid Interface Sci., **102**, 505 - 512.
- MEAKIN P., CHEN Z.Y., EVESQUE P. (1987)** - Aggregation of Anisotropic Particles: J. Chem. Phys., **87**, 630 - 635.
- MICHAELS A.S., BOLGER J.C. (1962a)** - Settling Rates and Sediment Volumes of Flocculated Kaolin Suspensions: Ind. Engng. Chem. Fund., **1**, 24 - 33.
- MICHAELS A.S., BOLGER J.C. (1962b)** - The Plastic Flow Behavior of Flocculated Kaolin Suspensions: Ind. Engng. Chem. Fund., **1**, 153 - 162.
- MILLIKEN T.H. Jr., MILLS G.A. OBLAD A.G. (1950)** - The Chemical Characteristics and Structure of Cracking Catalysts: Discussions Faraday Soc., **8**, 279 - 290.
- MONTGOMERY J.M. (1985)** - Precipitation, Coagulation, Flocculation: in Water Treatment - Principles and design, 116 - 134.
- MORS P.M., BOTET R., JULLIEN R. (1987)** - Cluster-Cluster aggregation with dipolar interactions: J. Phys. A: Math. Gen., **20**, L975 - L980.
- MÜLLER D., GESSNER W., SAMOSON A., LIPMAA E., SCHELER G. (1986)** - Solid State Aluminium 27 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shift and Quadrupole Coupling Data for Condensed AlO<sub>4</sub> Tetrahedra: J. Chem. Soc. Dalton Trans., **n°6**, 1277 - 1281.
- MURALIDAR R., RAMKRISHNA D. (1986)** - An Inverse Problem in Agglomeration Kinetics: J. Colloid Interface Sci., **112**, 348 - 361.

**OLDSHUE J.Y., TRUSSEL R.R. (1992)** - Design of impellers for mixing (Ch. 9) in "Mixing in coagulation and flocculation" AWWA Research Foundation, Editors Amirtharajah A., Clark M.M., Trussel R.R..

**OLES V. (1992)** - Shear-Induced Aggregation and Breakup of Polystyrene Latex Particles: J. Colloid Interface Sci., **154**, 351 - 358.

**OLIVIER B.J., SORENSEN C.M. (1990)** - Evolution of the Cluster Size Distribution during Slow Colloid Aggregation: J. Colloid Interface Sci., **134**, 139 - 146.

**OTTEWILL R.H. (1977)**: Stability and Instability in Disperse Systems: in Colloid and Interface Science, Vol. I, Edited by Kerker M., Zettlemoyer A.C., Rowell R.L., Academic Press Inc.

**PACKHAM R.F. (1960)** - The Theory of the Coagulation Process of Water Treatment - A Review: Water Research Assoc. - Techn. Pub. n° 12, 3 - 31.

**PACKHAM R.F. (1962a)** - The Coagulation Process. I. Effect of pH and the Nature of the Turbidity: J. appl. Chem., **12**, 556 - 564.

**PACKHAM R.F. (1962b)** - The Coagulation Process. II. Effect of pH on the Precipitation of Aluminum Hydroxide: J. appl. Chem., **12**, 564 - 568.

**PACKHAM R.F. (1965)** - Some Studies of the Coagulation of Dispersed Clays with Hydrolyzing Salts: J. of Colloid Science, **20**, 81 - 92.

**PANDYA J.D., SPIELMAN L.A. (1982)** - Floc Breakage in Agitated Suspensions: Theory and Data Processing Strategy: J. Colloid Interface Sci., **90**, 517 - 531.

**PARKER D.S., KAUFMAN W.J., JENKINS D. (1972)** - Floc Breakup in Turbulent Flocculation Processes: J. Sanit. Engng. Div., **98**, 79 - 99.

**PEFFERKORN E., ELAISSARI A. (1990)** - Adsorption-Desorption Processes in Charged Polymer/Colloid Systems; Structural Relaxation of Adsorbed Macromolecules: J. Colloid Interface Sci., **138**, 187 - 194.

**PEFFERKORN E., STOLL S. (1990)** - Aggregation/Fragmentation Processes in Unstable Latex Suspensions: J. Colloid Interface Sci., **138**, 261 - 272.

**QUIENNE P. (1989)** - Mécanisme de coagulation-flocculation de la silice colloïdale par les hydroxydes de fer: Etude par Diffusion aux Petits Angles des Rayons X. Thèse Université d'Orléans.

**QUIGLEY J.E., SPIELMAN L.A. (1976)** - Strength Properties of Liquid-Borne Flocs: Proceedings of the 69th Annual Meeting of AIChE, Chicago.

**QUINOT E., CAVELIER C., MERCERON M.O. (1979)** - Surface Chemistry and Cytotoxic Properties of Silica: Biomedecine, **30**, 155 - 160.

**RAMSAY J.D.F., BOOTH D.O. (1983)** - Determination of structure in oxide sols and gels from neutron scattering and nitrogen adsorption measurements: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **79**, 173 - 184.

**RAY D.T., HOGG R. (1987)** - Agglomerate Breakage in Polymer-Flocculated Suspensions: J. Colloid Interface Sci., **116**, 256 - 268.

**REICH I., VOLD R.D. (1959)** - Flocculation-Deflocculation in Agitated Suspensions. I. Carbon and Ferric Oxide in Water: J. Phys. Chem., **63**, 1497 - 1501.

**ROSEN J.M. (1984)** - A Statistical Description of Coagulation: J. Colloid Interface Sci., **99**, 9 - 19.

**RUBIN A.J., BLOCKSIDGE H. (1979)** - Coagulation of Montmorillonite Suspensions with Aluminum sulfate: J. Amer. Water Works Ass., **71**, 102 - 109.

- SAFFMAN P.G., TURNER J.S. (1956)** - On the collision of drops in turbulent clouds: J. Fluid Mech., **1**, 16 - 30.
- SANDER L. (1987)** - La Croissance Fractale: Pour La Science, n°3, 88 - 96.
- SCHAEFER D.W., MARTIN J.E., WILTZIUS P., CANNELL D.S. (1984)** - Fractal Geometry of Colloidal Aggregates: Phys. Rev. Lett., **52**, 2371 - 2374.
- SHINNAR R. (1991)** - On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels: J. Fluid Mech., **10**, 259 - 275.
- SLATER R.W., KITCHENER J.A. (1966)** - Characteristics of Flocculation of Mineral Suspensions by Polymers: Disc. Faraday Soc., **42**, 267 - 284.
- SMOCZYNSKI L.J. (1994)** - Study on Al<sub>13</sub> Species Structure and their Behaviour: Rapport CEE ERB 3510 PL 928013.
- SOMASUNDARAN P., FUERSTENAU D.W. (1966)** - Mechanism of Alkylsulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface: J. Phys. Chem., **70**, 90.
- SONNTAG R.C., RUSSEL W.B. (1987)** - Structure and Breakup of Flocs Subjected to Fluid Stresses. I - Shear Experiments: J. Colloid Interface Sci., **113**, 399 - 413.
- SONNTAG R.C., RUSSEL W.B. (1987)** - Structure and Breakup of Flocs Subjected to Fluid Stresses. III - Converging Flow: J. Colloid Interface Sci., **115**, 391 - 395.
- SPERRY P.R., HOPFENBERG H.B., THOMAS N.L. (1981)** - Flocculation of Latex by Water-Soluble Polymers: Experimental Confirmation of a Nonbridging, Nonadsorptive, Volume-Restriction Mechanism: J. Colloid Interface Sci., **82**, 62 - 76.
- SPIELMAN L.A. (1970)** - Viscous Interactions in Brownian Coagulation: J. Colloid Interface Sci., **33**, 562 - 571.
- SPOUGE J.L. (1983)** - Solutions and Critical Times for the Monodisperse Coagulation Equation When  $a_{ij} = A + B(i+j) + C(ij)$ : J. Phys. A: Math. Gen., **16**, 767 - 774.
- STONE W.E.E., EL SHAFEI G., SANZ J., SELIM S.A. (1993)** - Association of Aluminum Ionic Species with a Silica Gel Surface. A Solid-State NMR Study: J. Phys. Chem., **97**, 10127 - 10132.
- STUMM W., O'MELIA C.R. (1968)** - Stoichiometry of Coagulation: JAWWA, **60**, 514 - 539.
- SWIFT D.L., FRIEDLANDER S.K. (1964)** - The Coagulation of Hydrosols by Brownian Motion and Laminar Shear Flow: J. Colloid Sci., **19**, 621 - 647.
- TAMBO N., WATANABE Y. (1979)** - Physical Characteristics of Flocs. I - The Floc Density Function and Aluminum Floc: Water Research, **13**, 409 - 419.
- TAMBO N., HOZUMI H. (1979)** - Physical Characteristics of Flocs. II - Strength of Floc: Water Research, **13**, 421 - 427.
- TAMELE M.W. (1950)** - Chemistry of the Surface and the Activity of Alumina-Silica Cracking Catalysts: Discussions Faraday Soc., **8**, 270 - 279.
- THEBAULT P. (1978)** - Elimination des matières organiques et des micropolluants contenus dans les eaux de surface: rôle et efficacité des coagulants minéraux: Thèse INPL Nancy.
- THOMAS D.G. (1964)** - Turbulent Disruption of Flocs in Small Particle Size Suspensions: AIChE Journal, **10**, 517 - 523.
- TOMI D.T., BAGSTER D.F. (1978a)** - The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels - I - Theoretical Considerations on the Effects of Agitation: Trans. IChemE, **56**, 1 - 8.

- TOMI D.T., BAGSTER D.F. (1978b)** - The Behaviour of Aggregates in Stirred Vessels - II- An Experimental Study of the Flocculation of Galena in a Stirred Tank: Trans. IChemE, **56**, 9 - 18.
- TONG KUAN WANG, AUDEBERT R. (1987)** - Flocculation Mechanisms of a Silica Suspension by Some Weakly Cationic Polyelectrolytes: J. Colloid Interface Sci., **119**, 459 - 465.
- TORRES F.E., RUSSEL W.B., SCHOWALTER W.R. (1991a)** - Floc Structure and Growth Kinetics for Rapid Shear Coagulation of Polystyrene Colloids: J. Colloid Interface Sci., **142**, 554 - 574.
- TORRES F.E., RUSSEL W.B., SCHOWALTER W.R. (1991b)** - Simulations of Coagulation in Viscous Flows: J. Colloid Interface Sci., **145**, 51 - 73.
- VALENTAS K.J., AMUNDSON N.R. (1966)** - Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems: Ind. Eng. Chem. Fund., **5**, 533 - 544.
- VAN DE VEN T.G.M., HUNTER R.J. (1977)** - The Energy Dissipation in Sheared Coagulated Sols: Rheol. Acta, **16**, 534 - 543.
- VAN DE VEN T.M.G., MASON S.G. (1976)** - The Microrheology of Colloidal Dispersions IV. Pairs of Interacting Spheres in Shear Flow: J. Colloid Interface Sci., **57**, 505 - 516.
- DEMERY S., KUSTERS K.A., PRATSINIS S.E. (1994)** - Time-Lag for Attainment of the Self-Preserving Particle Size Distribution by Coagulation: J. Colloid Interface Sci., **165**, 53 - 59.
- VOLD M.J. (1963)** - Computer Simulation of Floc Formation in a Colloidal Suspension: J. of Colloid Science, **18**, 684 - 695.
- VON SMOLUCHOWSKI M. (1917)** - Versuch Einer Mathematischen Theorie der Koagulations. Kinetic Kolloider Losungen: Zeitschrift fur Physikalische Chemie, **92**, 129 - 155.
- WEINER B.B. (1984)** - Particle and droplet sizing using Fraunhofer diffraction, in Modern Methods of Particle Size Analysis, Barth H.G. Editor, Wiley & sons Publisher.
- WIESE G.R., HEALY T.W. (1975a)** - Coagulation and Electrokinetic Behavior of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Colloidal Dispersions: J. Colloid Interface Sci., **51**, 427 - 433.
- WIESE G.R., HEALY T.W. (1975a)** - Adsorption of Al(III) at the TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Interface: J. Colloid Interface Sci., **51**, 434 - 442.
- WONG K., CABANE B., SOMASUNDARAN P. (1988a)** - Highly Ordered Microstructure of Flocculated Aggregates: Colloids Surfaces, **30**, 355 - 360.
- WONG K., CABANE B., DUPLESSIX R. (1988b)** - Interparticle Distances in Flocs: J. Colloid Interface Sci., **123**, 466 - 481.
- YATES D.E., HEALY T.W. (1976)** - The Structure of the Silica/Electrolyte Interface: J. Colloid Interface Sci., **55**, 9 - 19.
- YOKOYAMA T., TAKAHASHI Y., TARUTANI T. (1991)** - Retarding and Accelerating Effects of Aluminum on the Growth of Polysilicic Acid Particles: J. Colloid Interface Sci., **141**, 559 - 563.
- ZAESSINGER A. (1987)** - Etude de la structure et caractérisation d'un flocculant alumineux utilise dans le traitement de l'eau: Thèse Université de Haute-Alsace.
- ZHANG H.X., SORENSEN C.M., RAMER E.R., OLIVIER B.J., MERKLIN J.F. (1988)** - In Situ Optical Structure Factor Measurements of an Aggregating Soot Aerosol: Langmuir, **4**, 867 - 871.



Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur TCHOUBAR, Directeur de Recherche CNRS,  
CRMD/Université Orléans,**

**Monsieur STONES, Professeur, U.C.L. Louvain la Neuve (Belgique)**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur LARTIGUES Bruno**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Destabilisation d'une suspension de silice colloïdale par un sel  
d'aluminium. Relations entre les phénomènes de surface, la structure  
et la granulométrie des floes".**

en vue de l'obtention du titre de :

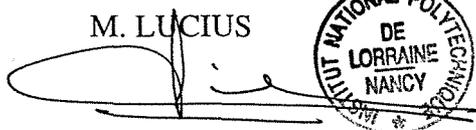
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GÉOSCIENCES & MATIERES PREMIERES"**

Fait à Vandoeuvre le, **15 Septembre 1994**

Le Président de l'INPL

M. LUCIUS



A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains the text "INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY" around the perimeter.



