

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de L'ingénieur
Département de Chimie Industrielle



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention

Du Diplôme de Master en Chimie Industrielle

*Option : procédées de traitement des effluents et protection de
l'environnement*

**Adsorption du cadmium en système continu Sur
La montmorillonite pontée à l'aluminium
encapsulée par l'alginate de sodium**

Réalisé par :

M.^{elle} . LAKRID KHEIRA

Dirigé par :

Mr. MOULOUD. LAZHAR

Promotion: 2011 – 2012

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة الامتزاز علي طريقة النظام المستمر, و ذلك بإستعمال مميزات جديدة على شكل كريات هلامية مكونة من خليط المنتموريونيت المععدة بالألمنيوم والألجينات الصوديوم. تأثير مختلف المعايير العملية كارتفاع السرير الثابت, التدفق الحجمي و التركيز الاولي , درست على منحنيات الإنعطاف و القدرة على الإمتزاز. النتائج التجريبية المحصل عليها بينت أن زمن الإنعطاف يتناسب طردا مع التدفق الحجمي و التركيز الاولي, و عكسا مع إرتفاع السرير الثابت. زيادة على ذلك, إن القدرة على الامتزاز عند التوازن ترتفع مع إنخفاض في التدفق الحجمي و التركيز الاولي.

لتحديد المعايير الخاصة بالسرير الثابت, أجريت معالجة للبيانات التجريبية على ثلاثة نماذج: Thomas, Wolborska و BDST.

كلمات البحث : الجينات الصوديوم, المونتموريونيت المععدة, الامتزاز, كادميوم.

Résumé:

Ce travail est une contribution à l'étude de l'adsorption en réacteur continu du cadmium sur de nouveaux supports adsorbants sous forme de billes gélifiées à base de mélanges d'argile à pilier d'aluminium et d'alginate de sodium.

L'influence de différents paramètres opératoires tel que : la hauteur de lit fixe, le débit d'alimentation et la concentration initiale du cadmium sur la courbe de percée et la capacité d'adsorption a été étudié.

Les résultats expérimentaux montrent que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation et la concentration initiale alors qu'il diminue dans le même sens que la hauteur de lit.

De plus, les résultats montrent que la capacité d'adsorption à l'équilibre augmente avec la diminution du débit d'alimentation et avec l'augmentation de la concentration initiale.

Le traitement des données expérimentales a été effectué selon trois modèles : Thomas, Wolborska et celui de BDST afin de déterminer les paramètres caractéristiques du lit fixe.

Mots clés : Alginate, argile pontée, encapsulation, polluants, adsorption.

Abstract:

This work is a contribution to the study of the adsorption of cadmium in a packed bed up-flow column on new adsorbent supports on shape of gel beads based mixtures of pillared clay of aluminum and sodium alginate.

The influence of different operating parameters such as the height of fixed-bed, the flow rate, and the initial concentration of cadmium on the breakthrough curve and adsorption capacity has been studied.

Experimental results show that the breakthrough time decreases with increasing flow rate and initial concentration thus reducing the height of fixed bed.

In addition, the results show that the adsorption capacity to equilibrium increases with the decrease in the flow rate and increasing the initial concentration.

The treatment of experimental data was conducted in tree models: Thomas, Wolborska and BDST to determine the characteristics of fixed-bed.

Keywords: Alginate, pillared clays, encapsulation, pollutants, adsorption

Remerciements

Au terme de ce travail

Je remercie ﷻ ALLAH ﷻ qui ma donné le courage et la volonté

Pour réaliser ce modeste travail.

Je tien à remercier tous ceux qui, de près ou de loin,

Mon prêté main forte lors de la réalisation de ce présent mémoire de fin d'étude

Et particulièrement mon promoteur

Monsieur lazhar pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Et je tiens à remercier vivement tous les enseignants du département

Chimie industrielle et tous mes camarades et amis de Master PTEPE.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À ma mère et à toute ma famille

À mes amis et mes camarades de chimie Industrielle

À tous mes enseignants de master PTEPE

TABLE DES MATIERES

Résumes.	
Remerciements.	
Tables des matières.	
Liste des figures et tableaux	
Introduction.	
Chapitre 1.....	1
Synthèse bibliographique.....	1
1.1. Encapsulation	1
1.1.1. Historique de l'encapsulation	2
1.1.2. Définition.....	2
1.2. Les alginates	3
1.2.1 Généralités.....	3
1.2.2 Structure générale.....	3
1.2.3. Mécanisme de gélification.....	4
1.2.4. Techniques de gélification.....	5
1.2.4. 1. Gélification externe ou par diffusion.....	5
1.2.4. 2. Gélification interne.....	6
1.2.4. 3. Gélification par refroidissement.....	6
1.2.5. Les propriétés des gels d'alginates.....	7
1.2.5.1. Solubilité.....	7
1.2.5.2. Viscosité.....	7
1.2.5. 3. Stabilité des alginates.....	8
1.2.5. 3. 1. Influence de la température.....	8
1.2.5. 3. 2. Influence du pH.....	9
1.2.6 Applications dans le traitement des eaux.....	9
1.3. Structure et modification des argiles.....	12
1.3.1. Description des argiles.....	12
1.3.1.1. Définition des argiles.....	12
1.3.1.2. Structure des argiles.....	12
1.3.1.2.1. Structure de la montmorillonite.....	13
1.3.1.2.2. Structure de la kaolinite.....	14
1.3.2. Argiles modifiées.....	15
1.3.2.1. Intercalation et pontage.....	15
1.3.2.2. Activation.....	17
1.3.3. Utilisation des complexes inorgano-argileux (CIA) en adsorption	17
1.4. Adsorption dynamique.....	19
1.5 Modélisation de l'adsorption en système continu.....	21
1.5.1 Modèle d'adsorption de Thomas.....	21
1.5.2 Modèle d'adsorption de Wolborska.....	21
1.5.3 Modèle Bed Depth Servic.....	21

Chapitre2.....	23
Techniques expérimentales et matériel.....	23
2.1. Préparation des adsorbants.....	24
2.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP- Al).....	24
2.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base descomplexes inorgano- montmorillonites et d'alginate(CIMEAl).....	26
2.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	27
2.2.1. Mesure de la Densité.....	27
2.2.2. Teneur en eaux.....	28
2.3. Application à l'adsorption du cadmium en système continu.....	28
2.3.1 Choix du micropolluant inorganique.....	28
2.3.2 Méthode de dosage du cadmium.....	29
2.3.3. Protocole d'adsorption dynamique fixe.....	30
2.3.4. Influence des conditions opératoires.....	32
2.3.4.1. Influence de la vitesse d'alimentation.....	32
2.3.4.2. Influence de la hauteur du lit.....	32
2.3.4.3. Influence de la concentration initiale.....	33
chapitre 3.....	34
Résultats et discussion.....	34
3.1. Résultats de la caractérisation des billes gélifiées CIME.....	35
3.2. Résultats de l'application à l'adsorption du cadmium en système continu.....	36
3. 2.1. Courbes de percée.....	36
3.2.2 Influence de la hauteur du lit.....	36
3.2.3. Influence de la concentration initiale.....	37
3.2.4. Influence de la vitesse d'alimentation.....	39
3.2.5. Modélisation.....	41
3.2.5.1. Application du modèle Thomas.....	41
3.2.5.2. Application du modèle de Wolborska.....	43
3.2.5.3. Application du modèle Bed Depth Service Time (BDST).....	46
Conclusion.....	48
Référence bibliographique.....	50

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1:	schéma de principe de l'encapsulation des particules solides.....	2
Figure 1.2:	Schémas montrant certains types d'algues : De gauche à droite <i>Macrocystis pyrifera</i> (a), <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>digitaria</i> (c). <i>Laminaria</i> (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff).....	4
Figure 1.3 :	Caractéristiques structurales des alginates selon : (a)- chaîne de conformation, (b)- distribution des blocs.....	4
Figure 1.4:	Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).....	5
Figure 1.5 :	Structure de la montmorillonite [39].....	14
Figure 1.6 :	Structure de la kaolinite [39].....	15
Figure 1.7 :	Méthode de préparation des argiles pontées [44].....	16
Figure1-8 :	Courbe de perçage pour un lit fixe ; Sortie - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage) Le volume d'effluent peut être calculé à partir de l'équation (1.1).....	19
Figure.2.1 :	Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al).....	25
Figure.2.2 :	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes	

d'alginate gélifiées.....	27
Figure 2.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe du cadmium par les billes (CIME-AI).....	31
Figure 3.1 : Photographie numériques des billes gélifiées humides (à droite): CIME-AI ; (à gauche) : alginate de calcium (AC).....	35
Figure 3.2 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du cadmium en réacteur continu par les billes (CIME-AI). $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $v = 0.65 \text{ m/h}$	37
Figure 3.3: Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de cadmium sur les (CIME-AI). $h = 35 \text{ cm}$; $v = 0.65 \text{ m/h}$	38
Figure 3.4: Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de cadmium sur les (CIME-AI). $h = 35 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$	40
Figure 3.5: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.....	45
Figure 3.6: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.....	45
Figure 3.7: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la vitesse d'alimentation sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.....	46
Figure 3.8: Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit « modèle de BDST ».....	47

Tableau.2.1 :	Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.....	26
Tableau 2.2 :	caractéristiques physico-chimiques du nitrate de cadmium.....	28
Tableau.3.2	Paramètres des données expérimentales d'adsorption de cadmium par les billes (CIME-Al) sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, débits d'alimentation et concentration initiale de cadmium.....	38
Tableau 3.3 :	Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du cadmium sur les billes CIME-Al à différentes conditions opératoires...	43
Tableau 3.4:	Paramètres du modèle de Wolborska appliqué à l'adsorption du cadmium sur les billes CIME-Al à différentes conditions opératoires...	44
Tableau 3.5:	Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du Cadmium.	45

Introduction

Les métaux lourds sont énormément utilisés dans les industries pour des activités diverses telles que la finition des métaux, la galvanisation, la peinture, la photographie, le traitement de surfaces, la fabrication de circuits électroniques, etc.

La plupart des métaux lourds (cadmium, zinc,.....) sont reconnus comme étant toxiques et cancérigènes. Les résidus de métaux dans l'environnement posent un réel problème, non seulement pour l'homme mais également pour l'écosystème aquatique. La présence de sources polluantes force les agences internationales de l'environnement à émettre des régulations par rapport aux métaux lourds et à leurs rejets dans l'environnement, principalement pour les industries.

Plusieurs méthodes sont appliquées pour l'extraction des métaux lourds, telles que la précipitation chimique, l'échange d'ions, la complexation, l'adsorption sur charbon actif, l'électrolyse et l'osmose inverse. Par rapport à la nature spécifique des effluents industriels (pH bas, grande variété de cations et d'anions, présence d'émulsions d'huile et des particules), l'extraction des ions métalliques est difficile et très coûteuse.

Les Argiles pontées et en particulier les argiles à piliers hydroxy métalliques (surtout à l'aluminium), désignées par complexes inorgano-montmorillonites (CIMP) ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux en raison de leur potentiel d'applications technologiques. Grâce à leurs grandes propriétés hydrophobiques et organophyliques et leurs grandes surfaces spécifiques.

Pour une application industrielle de l'adsorption, un adsorbant immobilisé est nécessaire pour une séparation solide/liquide. L'immobilisation de l'argile pontée dans une structure doit être de taille correcte, avoir une certaine porosité et une certaine rigidité nécessaire afin d'être utilisée dans un lit fixe. Il existe différentes matrices pouvant être utilisées pour l'immobilisation de l'argile pontée telle que l'alginate.

L'alginate est l'un des polymères les plus utilisés pour éliminer des polluants en solution aqueuse. En plus de sa capacité d'adsorption, l'alginate se révèle intéressant par sa propriété à former des gels en présence de cations divalents notamment ceux à base de calcium. Les

propriétés d'adsorption et de gélification de l'alginate permettent d'envisager la combinaison des adsorbants par encapsulation et la réalisation de billes utilisables en procédés.

L'étude des billes gélifiées à base de mélange d'argile pontée/alginate est réalisée au département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'ingénieur à l'université Saad Dahlab (Blida) dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat de Mouloud Lezehari et finalisé au laboratoire GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges (France) et d'un mémoire de magister de Hamidouche Sabiha sous la direction du docteur Omar Bouras.

Plusieurs classes de billes sphériques gélifiées de différentes tailles et différents mélanges (argile pontée/alginate) ont été préparées, caractérisées et utilisées directement sous forme humide dans l'adsorption en solution aqueuse du pentchlorophenol, de la safranine et du cadmium.

Dans ce présent travail, nous nous sommes proposé de préparer des billes sphériques gélifiées à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium. L'objectif principal réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption continu sur lit fixe d'un micropolluant inorganique (cadmium) couramment détectés dans les effluents industriels.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Dans le chapitre 1, est présentée une synthèse bibliographique plus ou moins riche actualisée relative aux argiles pontées et à l'encapsulation des différents supports solides ainsi que leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre 2 présente la préparation des matériaux précurseurs employés. Le protocole de préparation et caractérisation physique des billes gélifiées sont ensuite présentées. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de la procédure expérimentale utilisée pour l'étude de l'adsorption dynamique sur lit fixe du cadmium par les billes gélifiées.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de ces nouveaux supports gélifiés dans les tests d'adsorption du cadmium.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée.

CHAPITRE 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Encapsulation

1.1.1. Historique de l'encapsulation

C'est en 1931 que deux chimistes (Bungenburg de Jong et Kaas,) découvrirent la coacervation, un phénomène physique permettant de réaliser des systèmes colloïdaux. Ceux-ci ont permis d'effectuer des premiers essais d'encapsulation (Boh, [1]). Le développement de cette technique de l'échelle du laboratoire à la production industrielle aura duré une vingtaine d'années. Durant cette époque, la technologie a été constamment améliorée, modifiée et adaptée. Au cours de sont fait leur apparition. L'encapsulation devint alors un domaine dans lequel les connaissances scientifiques s'accumulèrent à l'image du nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets publiés dans ce domaine (Boh, [1]).

Il existe à ce jour une très grande variété de méthodes d'encapsulation (Gouin, [2]).

1.1.2. Définition

L'encapsulation se définit comme étant une technologie qui vise à piéger un composé ou un système au sein d'un matériau dispersé en vue de son immobilisation, sa protection, le contrôle de son transfert, sa structure et sa fonctionnalisation (Figure 1.1). En développant cette technique l'homme n'a fait que reproduire la nature variété de méthodes d'encapsulation (Gouin, [2]). L'encapsulation comprend un ensemble de structures solides obtenues par séchage, agglomération ou enrobage de particules solides (Poncelet et al. [3]).

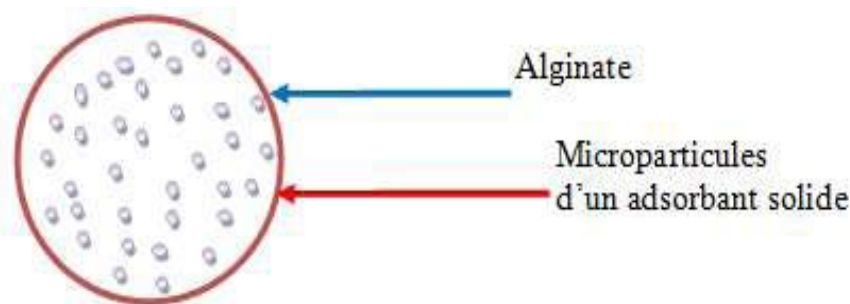


Figure 1.1: schéma de principe de l'encapsulation des particules solides

Dans ce travail de mémoire, nous avons utilisé un polymère naturel, d'origine polysaccharide. Il s'agit de l'alginate de sodium qui bénéficie d'une longue expérience d'utilisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et traitement des eaux usées comme adsorbant et/ou matériau d'encapsulation. Il est considéré aujourd'hui comme produit non toxique et biodégradable.

1.2. Les alginates

1.2.1 Généralités

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du XIX^{ième} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Leur production industrielle s'est développée ensuite aux USA dans les années 1930. L'alginate est un des biopolymères les plus polyvalents. Il est utilisé dans le secteur agro-alimentaire et l'industrie pharmaceutiques [4] car il possède de nombreuses propriétés : épaississant, stabilisant, gélifiant, formation de biofilms

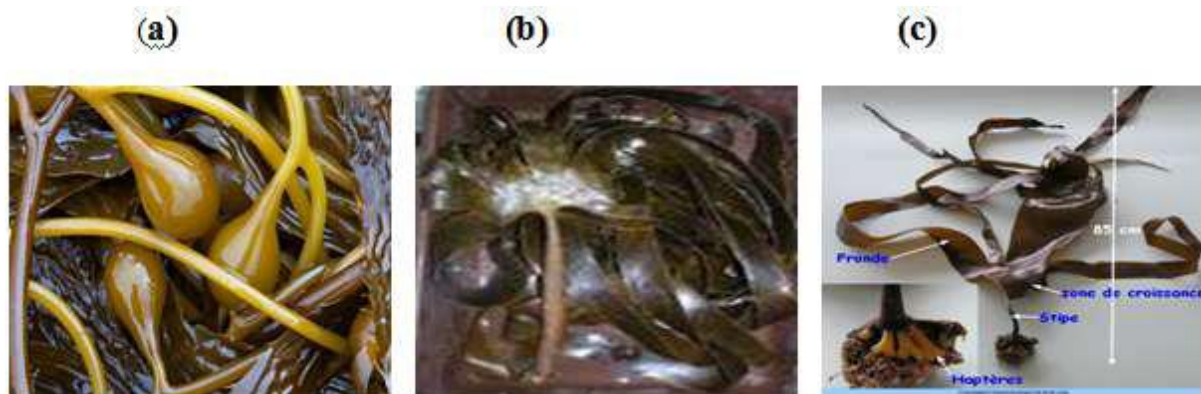
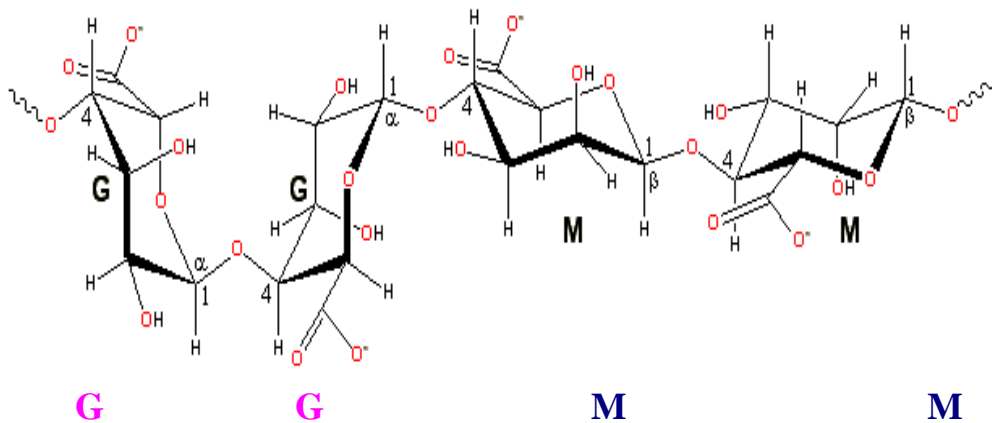


Figure 1.2 : Schémas montrant certains types d'algues : De gauche à droite : *Macrocyctis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff)

1.2.2 Structure générale

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique [5]. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure 1.3).

(a)



(b)

MMMM GMGGGGMGM GGGGGGMMGMGMGGM

Figure 1.3 : Caractéristiques structurales des alginates selon :

(a)- chaîne de conformation

(b)- distribution des blocs

1.2.3. Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginates sont basées sur leur affinité pour certains ions et leur capacité à se lier à ces ions de façon sélective et coopérative.

La gélification des alginates, induite par des ions divalents, résulte de la capacité de ces composés à former des liaisons ioniques accompagnées de changements conformationnels.

Quand des ions divalents tels que Ca^{2+} sont introduits dans une solution d'alginate de sodium, un réseau expansé se forme. Cet agencement original est appelé structure en boîte à œufs ou "egg-box" (Figure.1.4) dans laquelle les œufs représentent les ions.

Le mécanisme mis en jeu est le suivant: les ions divalents tels que le calcium établissent des ponts entre des fonctions carboxyliques portées par les chaînes voisines.

Pour des raisons de stéréochimie, ce mécanisme ne concerne que les blocs polyguluroniques.

La conformation ruban plat de l'acide polymannuronique ne permet pas de complexer le calcium et les ions calcium se lient donc préférentiellement aux blocs G. Il a été démontré que ce phénomène est facilité si le bloc guluronate excède 20 résidus.

Pour ce qui est des blocs mannuronates, aucune coopérativité ou changement conformationnel n'ont été mis en évidence quelle que soit la longueur de la chaîne.

La rigidité des gels d'alginates est donc fonction du rapport de l'acide mannuronique à l'acide

guluronique des produits commerciaux. De telles substitutions de Na^+ par Ca^{2+} conduisent à des gels fragiles. Les caractéristiques physico-chimiques de ceux-ci dépendent alors du type d'alginate et du mode d'introduction des ions divalents. Outre le calcium, d'autres ions divalents peuvent être utilisés. L'affinité des alginates pour les métaux terrestres alcalins étant la suivante: $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Ainsi, le baryum et le strontium remplissent mieux l'alvéole que le calcium.

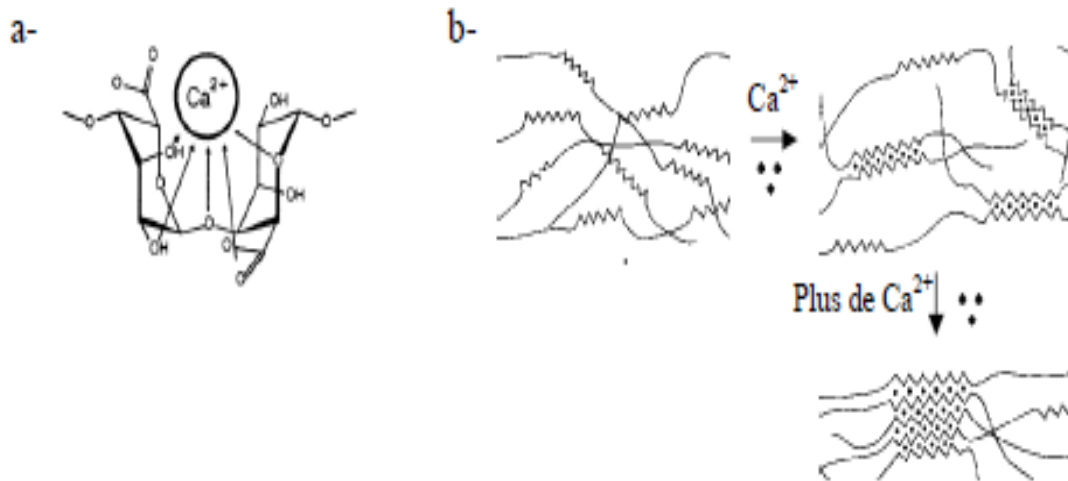


Figure 1.4: Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).

1.2.4. Techniques de gélification

On distingue en fait trois techniques de gélification.

1.2.4. 1. Gélification externe ou par diffusion

C'est la technique la plus simple. Elle est mise en œuvre à température ambiante. Le procédé consiste à verser goutte à goutte une solution d'alginate dans une solution contenant du calcium libre. La gélification de l'alginate est immédiate à la périphérie de la goutte. Des échanges peuvent ensuite se produire entre l'intérieur et l'extérieur de la gouttelette.

Quand l'alginate joue le rôle de matrice immobilisant, on aura recours à cette technique de gélification. Par conséquent, on utilise principalement cette méthode dans la fabrication de billes, films et fibres; ce principe est mis à profit pour réaliser des encapsulations d'enzymes ou bactéries [6].

L'inconvénient de cette méthode est la non uniformité du produit obtenu: la concentration en alginate décroît de la surface au centre du gel.

Néanmoins, on peut contrôler l'homogénéité maximale qui sera obtenue en utilisant des alginates de haut poids moléculaire avec de fortes concentrations aussi bien en ions gélifiants que non-gélifiants; on peut également améliorer l'homogénéité en ajoutant du chlorure de sodium.

1.2.4. 2. Gélification interne

Dans cette technique, le calcium est présent dans la masse du produit et réagit avec l'alginate suivant une cinétique contrôlée. Elle a lieu, tout comme pour la méthode précédente, à température ambiante. Pour obtenir un gel d'alginate homogène, il convient de piéger le calcium du milieu. Une fois le calcium piégé, l'alginate peut se dissoudre. Ensuite, un sel de calcium à dissolution lente libère progressivement le calcium qui peut réagir avec l'alginate pour donner un gel. La source de calcium est principalement du sulfate deshydraté dans les systèmes à pH neutre et du phosphate dicalcique dans les systèmes à pH acide. Dans les systèmes acides, c'est le pH acide qui permet de solubiliser et d'ioniser le calcium [7]. La cinétique peut être contrôlée en jouant sur la taille des particules et l'abaissement du pH avec la glucono-o-lactone par exemple. Dans les systèmes neutres, un séquestrant du calcium est utilisé pour réagir avec celui-ci avant l'alginate. La présence de séquestrant permet d'homogénéiser les solutions avant la gélification.

1.2.4. 3. Gélification par refroidissement

Tous les constituants nécessaires à la gélification (alginate, source de calcium, séquestrant) sont mélangés à chaud. L'organisation du gel se met en place au refroidissement. Le gel n'est pas thermoréversible mais il est moins sujet à la synérèse que les gels mis en œuvre à froid [8].

1.2.5. Les propriétés des gels d'alginates.

1.2.5.1. Solubilité

Les alginates sont solubles à froid et permettent ainsi d'obtenir facilement des solutions visqueuses. Grâce à sa solubilité dans l'eau, c'est l'alginate de sodium qui est le plus utilisé bien qu'insoluble dans l'éthanol et les solvants organiques [9].

Trois paramètres essentiels déterminent et limitent la solubilité des alginates dans l'eau:

- Les constantes de dissociation des monomères d'acide mannuronique et guluronique sont respectivement 3.38 et 3.65. -

La valeur du pKa du polymère d'alginate est assez voisine de ces valeurs mesurées pour les monomères.

Une chute brutale du pH va entraîner la précipitation des molécules d'acide alginique, alors qu'un ajout progressif de protons va permettre de former un gel d'acide alginique.

On note que pour des valeurs de pH faibles la solubilité dépend des séquences constituant le polymère, selon l'ordre suivant:

Séquences GG < séquences **MM** < séquences MG

- La force ionique du milieu: tout changement de la force ionique d'une solution d'alginate a un effet sur le comportement du polymère, plus particulièrement sur le déploiement de la pelote statistique mais aussi sur la viscosité de la solution. Pour des forces ioniques très importantes, la solubilité va également être affectée [10].

- La présence ou non d'ions favorisant la gélification: la dureté de l'eau (réflétant la charge en ions calcium) a ainsi une grande importance.

En dessous d'une certaine teneur en ions calcium, seuls 1 à 3% des alginates vont être retrouvés en solution.

Dans les milieux riches en calcium libre, la dissolution nécessitera alors la présence d'un agent complexant. L'acide alginique et les sels de métaux divalents (alginate de calcium) ou trivalents sont insolubles, excepté l'alginate de magnésium. Les alginates de sodium, potassium, ammonium sont solubles à froid [9].

1.2.5.2. Viscosité

On s'intéressera ici plus particulièrement à la viscosité des alginates en solution.

Les alginates commercialisés peuvent être dissous dans de l'eau chaude ou froide pour obtenir des solutions dont la viscosité s'étend de quelques centpoises à plusieurs centaines de centpoises [11].

La viscosité va dépendre de la concentration du polymère et de sa masse moléculaire: plus celles-ci augmentent, plus la viscosité croît.

La forme et la rigidité de la macromolécule déterminent également le comportement rhéologique de la solution obtenue [10].

1 .2.5. 3. Stabilité des alginates

Une poudre sèche d'alginate de sodium a une durée de conservation de plusieurs mois si elle est stockée au sec, au frais et à l'abri de la lumière.

Par contre, un acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires du fait de l'existence de dégradations catalytiques intramoléculaires.

Ainsi, la viscosité d'une solution d'un même alginate peut être très diminuée dans une courte période du fait de l'existence de phénomènes de dégradation.

De plus, les alginates étant des substances naturelles, beaucoup de microorganismes sont capables de les digérer.

Pour ce qui est du pH, la dégradation est minimale autour de la neutralité. Néanmoins, même autour de la neutralité, la dégradation peut être observée: la plupart des algues brunes contiennent des composés phénoliques qui sont extraits en même temps que l'alginate. Ceux-ci représentent une contamination dans la plupart des alginates commerciaux. La dégradation des alginates en solutions peut être diminuée en réduisant la quantité de phénols présents: ceci est possible en les rendant insolubles avant extraction par ajout de formaldéhyde.

1.2.5. 3. 1. Influence de la température

Les gels d'alginates sont thermoréversibles [9]. La viscosité des solutions d'alginate diminue quand la température augmente, mais si la haute température n'est pas maintenue longtemps, ce phénomène sera réversible.

On observera une dépolymérisation partielle si les solutions sont exposées à une température excessive ou une température plus modérée pendant une longue période.

Les alginates dépolymérisés ont alors un comportement rhéologique presque Newtonien (tension de cisaillement proportionnelle à la vitesse de cisaillement; viscosité constante quel que soit le cisaillement).

1.2.5. 3. 2. Influence du pH

Dans le cas de l'acide alginique, la viscosité est indépendante du pH si celui-ci est de 5 à 10, mais en dessous de 4.5, la viscosité augmente jusqu'à ce que le pH atteigne 3, moment où l'acide alginique insoluble va précipiter.

A pH très basique, l'alginate de sodium forme un gel. L'alginate de propylène glycol est soluble et stable entre pH 2 et 3 mais pas au-dessus de pH 6.5.

1.2.6 Applications dans le traitement des eaux

Des alginates ont été largement utilisés en médecine pour encapsuler des médicaments ou des substances biologiques fragiles (enzymes, microorganismes, cellules animales ou humaines). Depuis quelques années, différents types de matériaux ont été encapsulés avec des alginates, pour une application dans le domaine de la dépollution des eaux.

C'est ainsi que l'équipe de Velings et al. [12] ont pu utiliser des billes d'alginate de calcium pour adsorber des ions cuivre (II). Plusieurs autres auteurs ont utilisé des systèmes similaires pour adsorber d'autres cations de type Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} (Asthana et al. [13], Araoujo et al. [14] ; Gotoh et al. [15] ; Papageorgiou et al. [16] et [17] ; Lagoa et al. [18]).

De leur côté, Mashitah et al. [19] se sont focalisés à encapsuler les *Pycnoporus sanguineus* dans l'alginate pour les utiliser dans l'adsorption du cadmium. Ashour et al. [20] ont encapsulé des cellules mortes dans l'alginate dans l'adsorption du naphthalène.

Dans ce même contexte, Fiol et al. [21] ; Escudero et al. [22] ont choisi d'encapsuler les déchets de raisin pour éliminer à la fois les ions du chrome III et VI.

Les travaux menés par Ely et al. [23], relatifs à la préparation des billes humides et sèches à base d'alginate et de montmorillonite, ont montré qu'il était possible d'utiliser ces nouveaux supports adsorbants dans l'adsorption du nitro-phénol et du cuivre. Dans cette étude, les cinétiques d'adsorption en fonction du rapport massique montmorillonite/alginate ainsi que les effets de la concentration initiale de chaque polluant ont été examinés

Alors que, Aysun Ergene et al. [24] ont encapsulé deux biomasses (*Scenedesmus quadricauda*) ; l'une activée et l'autre inactive dans les alginates, qu'ils ont utilisé dans l'élimination de deux colorants (Brilliant Blue R (CI 61200, Reactive Blue 19, RBBR) en

solution aqueuse. L'effet des paramètres (Le pH et la température) sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'au conditions (pH = 2, T = 30 °C et une concentration de 150 mg/L), les capacités d'adsorption de la biomasse activée et inactive encapsulées sont respectivement de l'ordre de 46 et 48 mg/L alors que les données de cinétiques expérimentales suivent le modèle de deuxième ordre

En 2008, Charlene Chora [25] ont étudié la dégradation du 2-Aminobenzothiazole par la biomasse (*Rhodococcus rhodochrous*) encapsulée par l'alginate et par la biomasse en poudre. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption du colorant sur les billes de composition (8%) est beaucoup plus importante par la biomasse encapsulée en comparaison avec la biomasse en poudre.

Pour leur part, Gurusamy Annadurai et al. [11] ont effectué des tests d'adsorption du colorant (Rhodamine GG) sur un adsorbant à base de charbon actif encapsulé dans l'alginate. Plusieurs paramètres (notamment la concentration du colorant, le pH et la température) ont été examinés afin d'évaluer l'efficacité de ces sphères gélifiées qui se sont avérées efficaces.

Dans un autre travail, Y. Jodra et F. Mijaangos [26] se sont intéressés à la préparation d'un adsorbant à base de charbon actif et d'alginate de sodium, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption du phénol. Par la suite, ils ont conclu que la cinétique d'adsorption du phénol sur le gel mixte est contrôlée par la diffusion du phénol dans la sphère gélifiée. Dans ce cas, le processus peut être décrit par le coefficient de diffusion effectif de phénol dans la phase gel.

Vincent Rocher et al. [27] ont préparé des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules magnétiques et du charbon actif qu'ils ont utilisé dans l'adsorption de deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange). Différentes formulations ont été testées en modifiant les quantités de matériaux précurseurs ainsi que le mode de réticulation de l'alginate. Les résultats ont montré que les billes préparées se sont avérées efficaces pour l'adsorption de colorants notamment le bleu méthylène.

En 2010, Mouloud Lezhar et al. [28] ont préparé des billes d'alginate à base d'argile pontée à l'aluminium qu'ils ont utilisé dans l'adsorption d'un colorant (safranine). Les effets des paramètres pH, rapport massique (argile pontée/alginate) et concentration initiale sur la capacité d'adsorption des colorants ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'aux

conditions (pH = 6,7 ; rapport massique de 1,71 et concentration initiale de 100 mg/L), la capacité d'adsorption des billes préparées est de l'ordre de 260 mg/g.

En adsorption en système continu, Aksu et al, en 1998 [29] ont préparé des billes gélifiées à base d'une biomasse (*C. vulgaris*) et d'alginate, qu'ils ont utilisé dans la biosorption en système continu des ions de cuivre. La quantité biosorbée et le rendement d'élimination de cuivre relative aux volumes d'effluent ont été déterminés en évaluant les courbes de percées obtenues à différent débit d'écoulement et de la concentration initiale de la solution des ions de cuivre. Les résultats ont montré que l'immobilisation d'une biomasse avec l'alginate renforce la contribution de l'adsorption physique et que la saturation du lit est rapide avec un rendement d'élimination du cuivre faible observé à un débit d'écoulement et concentration initiale élevée.

Fiol et al, 2005, [30] ont encapsulé les déchets de raisin avec l'alginate pour préparer des billes gélifiées, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption continu des ions chrome VI. L'effet des paramètres telle que : la hauteur de lit, concentration initiale de la solution et le débit d'écoulement sur les caractéristiques de l'adsorption ont été étudiées par établissement des courbes de percées.

En 2009, Gokhale et al, [31] ont préparé des billes gélifiées d'alginate et de biomasse (*Spirulina platensis*) par encapsulation. Les paramètres gouvernant l'encapsulation notamment (la composition des billes, le diamètre), les conditions d'équilibres et l'effet de la hauteur de lit, concentration initiale et le débit d'écoulement en système continu des ions du chrome VI ont été étudiées et modélisés.

Juan Wu et al en 2008, [32] ont encapsulés la biomasse *Phanerochaete chrysosporium* dans l'alginate pour une application à l'adsorption en système continu de 2,4-dichlorophenol. L'influence de la concentration initiale, la hauteur de lit et le débit d'alimentation sur les courbes de percées ont été examinés.

Dongbei Wu et al, en 2010, [33] ont étudiée l'adsorption en système continu et discontinu continu du Lanthane sur des billes gélifiées à base d'alginate et des oxydes de fer. En système L'effet du débit d'écoulement sur la courbe de percée a été étudiée afin d'évaluer la quantité adsorbée et le rendement d'élimination du Lanthane dans le lit.

L'étude des billes gélifiées à base de mélange d'argile pontée/alginate ont été préparées, caractérisées et utilisées directement sous forme humide dans l'adsorption du cadmium en système discontinu par Mouloud Lezehari dans le cadre de la préparation d'une thèse de doctorat [34]. L'adsorption en système continu du cadmium n'a pas été étudiée. Nous nous proposons de tester les billes préparées dans l'adsorption du cadmium en système continu.

1.3. Structure et modification des argiles

1.3.1. Description des argiles

1.3.1.1. Définition des argiles

Les argiles sont des matières naturelles, très abondantes, constituées d'un groupe complexe formé de plusieurs minéraux dont la taille des grains est inférieure à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$). Les argiles les plus utilisées résultent de la désintégration physique ou mécanique de certaines roches (volcaniques et/ou sédimentaires) ayant subi des transformations chimiques [35]. Ces minéraux sont rarement purs et sont souvent associés à des phases cristallines, comme le quartz, la calcite, l'oxyde de fer, la dolomite et le gypse. En raison de leurs structure et texture, certains matériaux argileux comme les smectites se caractérisent par un comportement hydrophile qui se traduit souvent par des phénomènes de gonflement, de plasticité, de dispersion et d'hydratation [36].

1.3.1.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux qui sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) ont des structures phylliteuses particulières et se distinguent par leur nature chimique. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est le résultat de la superposition de couches tétraédriques de silice notées (T) et de couches structurales octaédriques d'hydroxydes d'aluminium ou de magnésium notées (O). Dans une couche tétraédrique (SiO_2), l'ion silicium Si^{4+} est placé au centre d'un tétraèdre entouré de quatre atomes d'oxygène. Dans une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou de magnésium $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, le cation (Al^{3+} , Mg^{2+}) est entouré d'un octaèdre d'ions hydroxydes OH^- . Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais

aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi trois types d'association de feuillets [37,38]

- Feuillet de type 1:1 : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (famille de la kaolinite) ;

- Feuillet de type 2:1 : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) ;

- Feuillet de type 2:1:1 : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter uniquement la structure des deux argiles les plus utilisées dans le domaine de traitement des eaux à savoir : la montmorillonite et la kaolinite.

1.3.1.2.1. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [20,21], la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+} (2-x)\text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure 1.5).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile.

Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique.

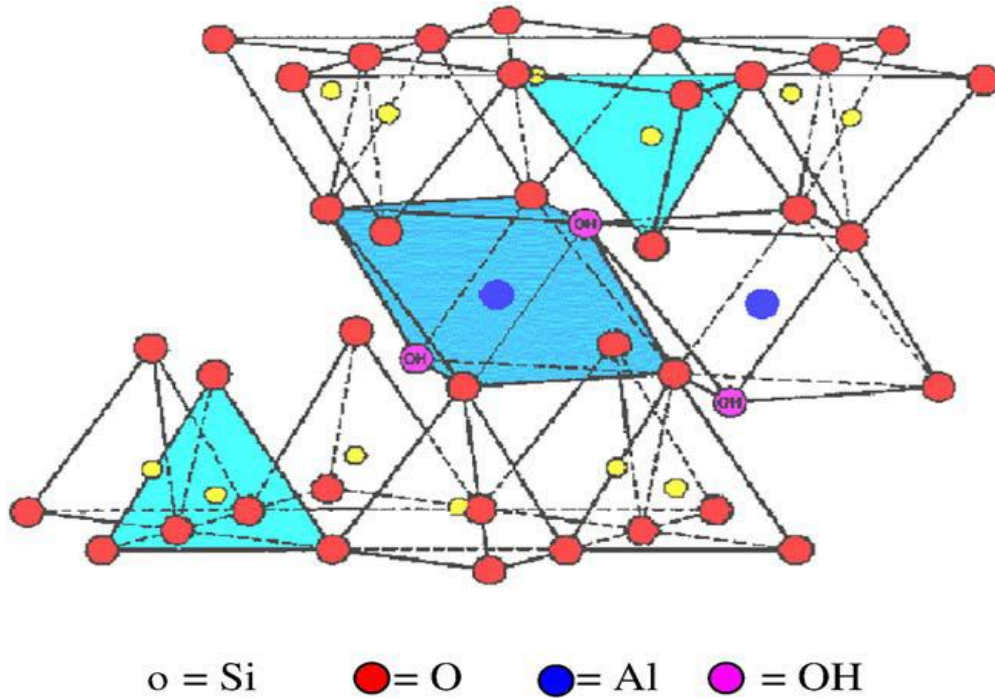


Figure 1.5 : Structure de la montmorillonite [39].

1.3.1.2.2. Structure de la kaolinite

Les kaolinites sont des minéraux argileux qui sont constitués par un empilement de feuillets identiques de type 1 :1 et se caractérisant par une formule structurale idéale comme le montre la Figure 1.6. Les feuillets élémentaires d'épaisseur (0,71 nm) sont constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liées entre elles par des arrêtes communes.

Les deux tiers des atomes du plan commun entre les structures octaédrique et tétraédrique sont des atomes d'oxygène, qui assurent la jonction entre les deux couches. Le tiers restant est composé d'ion hydroxyles [40].

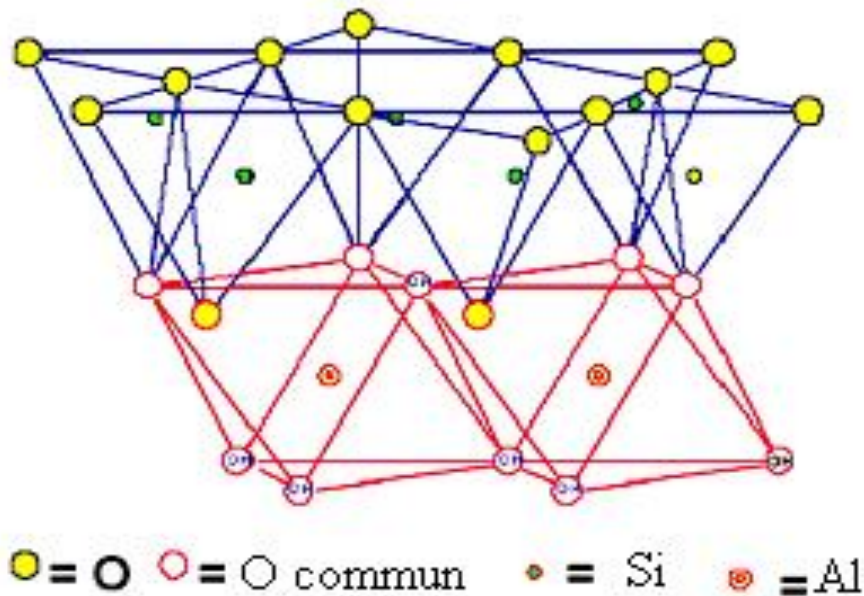


Figure 1.6 : Structure de la kaolinite [39].

Les cristaux qui ont une morphologie assez régulière se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, parfois allongées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement puisque leurs diamètres sont compris entre 0,04 et 5 μm et leurs épaisseurs entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent généralement des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociation amphotérique en fonction du pH.

1.3.2. Argiles modifiées

Les argiles modifiées ont fait l'objet de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques dans le seul but d'améliorer leurs méthodes de synthèse. Globalement, les argiles modifiées peuvent être préparées par deux différentes méthodes chimiques à savoir : intercalation et pontage et activation chimique [39].

1.3.2.1. Intercalation et pontage

L'intercalation est définie comme étant l'insertion de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans la région intercalaire d'un minéral argileux. La séparation entre les feuillets (espace interfoliaire) peut être maintenue stable et dépend du type et des conditions de l'intercalation.

Les polycations métalliques les plus fréquemment utilisés comme agents intercalants des argiles sont des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tels que les ions des éléments Al, Ti, Cr et Fe [41-42].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérise par des stabilités thermiques élevées, des surfaces microporeuses développées et de fortes acidités a connu, ces dernières années, une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption des micropolluants inorganiques (métaux en particulier).

La Figure 1.7 représente schématiquement les différentes étapes de préparation des complexes inorgano-argileux (CIA) (Bouras, [43]).

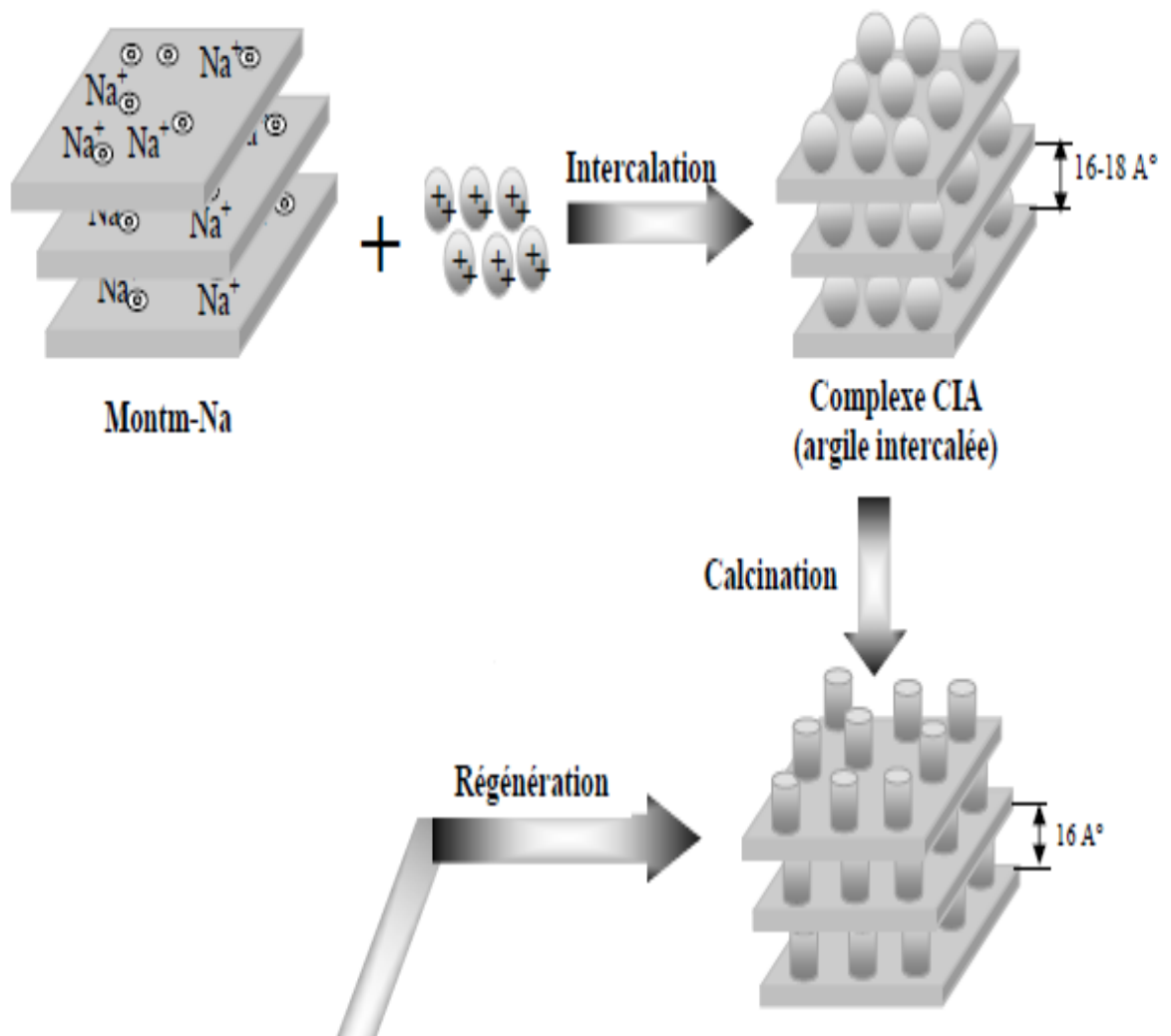


Figure 1.7. Méthode de préparation des argiles pontées [43].

1.3.2.2. Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique et/ou chimique. Dans une activation chimique, on utilise généralement le carbonate de sodium ou des acides forts, tel que l'acide sulfurique.

Ce type d'activation génère des effluents toxiques non valorisables et nécessite d'énormes quantités d'eau pour le lavage des argiles activées. L'activation acide des argiles suivie d'un traitement thermique induit généralement des modifications dans les propriétés de surface de minéraux argileux ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption de ces matériaux [44]

.Dans ce même contexte, Christidis et al. [45] ont rapporté que le traitement de la bentonite avec l'acide chlorhydrique crée de nouveaux pores à la surface et provoque une augmentation de la surface spécifique de ces argiles d'environ cinq fois.

1.3.3. Utilisation des complexes inorgano-argileux (CIA) en adsorption

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des complexes (CIM-Al), essentiellement dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

C'est ainsi que Lenoble et al, en 2002 [46] ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur trois argiles à piliers Al(III), Fe(III) ou Ti(IV) et ont constaté que le pouvoir de rétention de l'arsenic vis-à-vis de ces trois matrices préparées est important en milieu acide.

Dans un autre travail, Manohar et al, en 2005 [47] ont examiné la possibilité d'utiliser la bentonite naturelle comme précurseur pour préparer une argile pontée à l'aluminium (Al-PILC), qu'ils utilisent dans l'adsorption du Vanadium et cobalt à partir d'une solution aqueuse en mode batch. Dans cette étude plusieurs paramètres (notamment le pH, la concentration initiale, la température et masse d'adsorbant) ont été examinés pour évaluer les affinités des couples adsorbants-adsorbats.

Liang-guo Yan et ses collaborateurs en 2008 [48] ont préparé des argiles à pilier d'aluminium- Na^+ montmorillonite (Al-PMt) et à pilier d'aluminium- Na^+ montmorillonite activé par acide (Al-PAAMt).

L'effet des rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{Na}^+\text{-Mt}$ sur l'adsorption du cadmium a été étudié. Les résultats obtenus ont suggéré une grande affinité d'adsorption des ions Cd^{2+} vis-à-vis la matrice (Al-PAAMt).

En 2009, PingxiaoWu et ses coéquipiers [49] se sont intéressés à la préparation et la caractérisation d'une argile à pilier de Fer (fe-PILC) à partir d'une montmorillonite-Ca par des polyhydroxy ferrique. Dans cette étude, (fe-PILC) est synthétisé directement sous traitement des ultrasons dont le but d'augmenter le pouvoir d'élimination des métaux lourds contenu des eaux usées. Différentes paramètres ont été étudiés notamment : le pH de la solution, le temps de contact sur l'adsorption du cadmium. Les résultats ont montrés que : le temps d'équilibre adsorbant adsorbé est atteint au bout de 60 minutes, l'adsorption des ions Cd^{2+} augmente avec le pH de la solution. De plus, la cinétique expérimentale suit le modèle de deuxième ordre.

Dans le même laboratoire, Manohar et al, en 2006 [50] ont préparé et caractérisé une argile à pilier d'aluminium (Al-PILC) à partir d'une bentonite naturelle indienne fournie par "Ashapura Clay Mines". L'application a été orientée dans l'adsorption du cobalt où plusieurs paramètres notamment la concentration du cobalt, le pH, la masse d'adsorbant et la température ont été examinés pour évaluer l'efficacité d'adsorption. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux d'un échangeur d'ions commercial (type Ceralite IRC- 50).

Yan et al, en 2008 [48] ont préparé des argiles à piliers d'aluminium (montm- Al_{13}) dont une partie a été activée chimiquement par l'acide nitrique (montm - Al_{13} -Activée). Les effets des rapports $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ et $\text{Al}^{3+}/\text{M-Na}$ sur l'adsorption du cadmium ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré une grande affinité de la matrice (montm - Al_{13} -Activée) vis-à-vis des ions Cd^{2+} .

1.4. Adsorption dynamique

La performance du lit fixe dans une colonne est décrite à travers le concept de la courbe de percée. L'apparence du temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des importantes pour la détermination du fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption.

La position générale de la courbe de percée le long de l'axe de volume dépend de la capacité de la colonne avec la hauteur du lit, la concentration initiale et le débit d'alimentation.

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration résiduelle en fonction du temps ou du volume d'effluent pour une hauteur de lit donné.

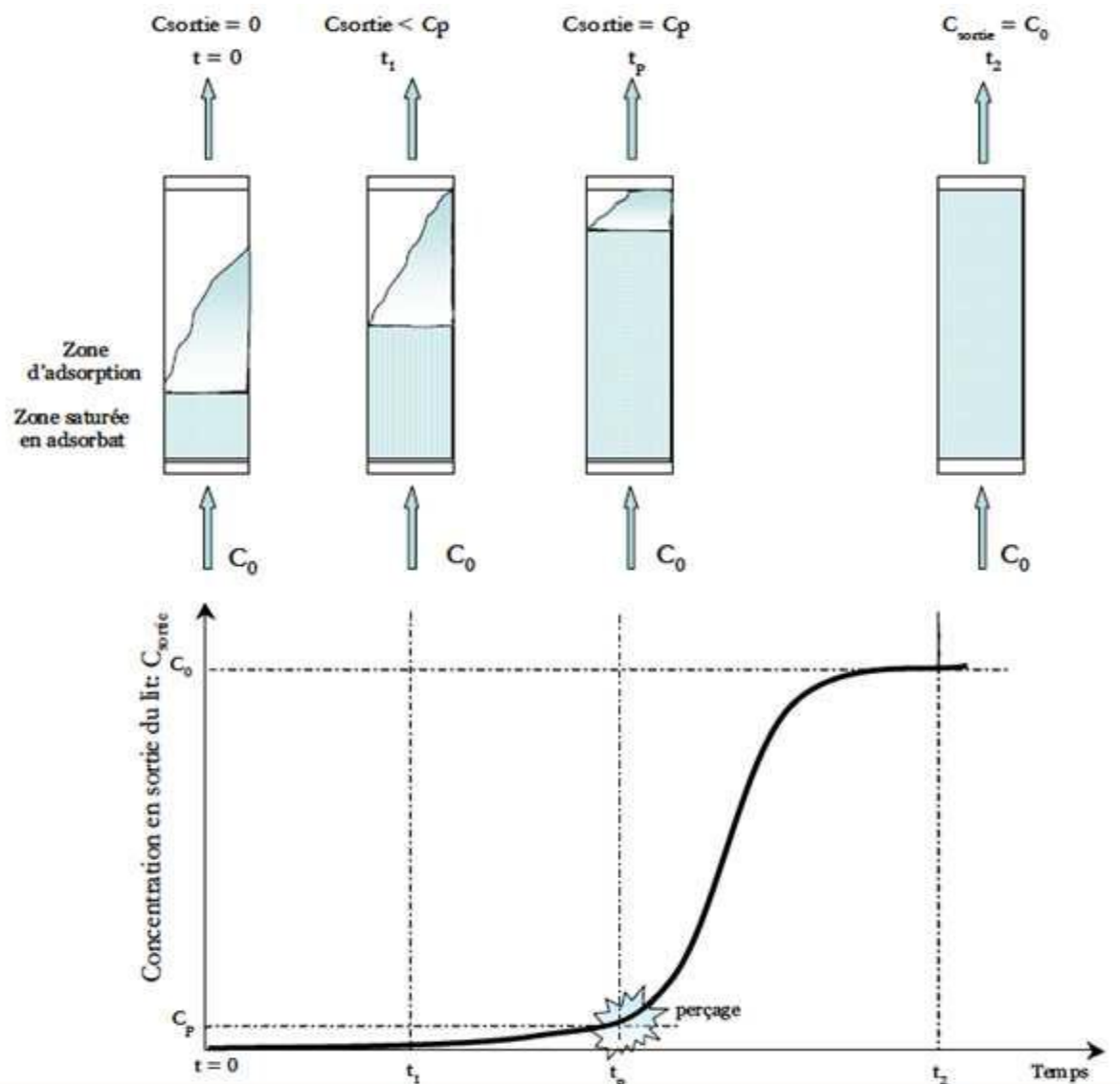


Figure 1-8 : Courbe de percée pour un lit fixe ; Sortie - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage) Le volume d'effluent peut être calculé à partir de l'équation (1.1).

$$V_{\text{eff}} = Q \cdot t_{\text{total}} \dots\dots\dots (1.1)$$

L'aire sous la courbe de percée, obtenue par l'intégration de la concentration adsorbée ($C_{\text{ad}}=C_0-C$) Par rapport au temps, peut être utilisé pour trouver la quantité adsorbée totale de cd (capacité maximale De la colonne).

La quantité adsorbée totale de cd dans la colonne pour une concentration et débit d'alimentation donnés, est calculé à partir de l'équation (1.2).

$$q_{\text{total}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ads}} \cdot dt \dots\dots\dots (1.2)$$

La quantité totale de cd envoyé dans la colonne est calculée à partir de l'équation(1.3).

$$m_{\text{total}} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{\text{total}}}{1000} \dots\dots\dots (1.3)$$

Le taux d'élimination (la performance de la colonne) peut être calculé à partir de l'équation (1.4).

$$\mathfrak{R}\% = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \dots\dots\dots(1.4)$$

L'étude de l'équilibre d'adsorption donne des informations sur la capacité adsorbée à l'équilibre ou la quantité totale adsorbée par g d'adsorbant à la fin de t_{total} (qui correspond au temps de saturation) la capacité adsorbée à l'équilibre peut être calculé à partir de l'équation (1.5).

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{total}}}{X} \dots\dots\dots (1.5)$$

La concentration du cd non adsorbée à l'équilibre dans la colonne peut être calculée à partir de l'équation (1.6).

$$C_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{total}} \cdot q_{\text{total}}}{V_{\text{eff}}} \cdot 1000 \dots\dots\dots(1.6)$$

1.5 Modélisation de l'adsorption en système continu

1.5.1 Modèle d'adsorption de Thomas

L'efficacité de la conception d'une colonne d'adsorption exige la prédiction du profil de la concentration-temps. La capacité maximale d'adsorption d'un adsorbant est également nécessaire dans la conception. Le modèle est décrit par l'équation suivante:

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{Q}(Q_0 X - C_0 V_{eff})\right]} \quad (1.7)$$

Où le k_{Th} est la constante de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) et q_0 est la capacité maximale en Phase solide ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Le coefficient cinétique k_{Th} et la capacité d'adsorption du lit q_0 peuvent être déterminés à partir du graphe $\ln [(C_0/C)-1] = f(t)$ à un débit donné.

1.5.2 Modèle d'adsorption de Wolborska

Le modèle Wolborska est aussi utilisé pour la description de l'adsorption dynamique qui utilise des équations du transfert de masse pour les mécanismes de la diffusion dans la gamme de la courbe de percée de concentration basse. Le transfert de masse dans l'adsorption en lit fixe est décrit par l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{U_0} \quad (1.8)$$

Où β_a est le coefficient cinétique du transfert de masse externe (min^{-1}). C_0 est la concentration initiale du polluant en (mg/L). C : représente la concentration restante (mg/L). N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe en (mg/L) et U_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h et Z : la hauteur de lit en (m).

1.5.3 Modèle Bed Depth Service Time (BDST)

BDST est un modèle simple pour prédire la relation entre la hauteur du lit et le temps de service de la colonne. Il est basé sur l'isotherme irréversible du modèle de **Bohart et Adams, 1920** pour l'adsorption du chlore et du chlorure d'hydrogène sur le carbone.

Le modèle BDST décrit une relation entre la hauteur du lit fixe, Z et le temps du service, t , de la colonne, qui est défini comme le temps dans lequel le système réalise une

opération de rupture de concentration (C). La relation entre la hauteur du lit Z et t le temps de service, est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) = \ln \left(\exp \left(\frac{kNZ}{U_0} - 1 \right) - kC_0 t \right) \quad (1.9)$$

Le temps, t (heures) représente le temps de service de la colonne, C_0 est la concentration initiale du polluant en (mg/L), C est la concentration du polluant à la sortie de la colonne en (mg/L), Z la hauteur du lit fixe (m), k_{ads} la constante de vitesse d'adsorption, N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe en (mg/L) et U_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps permet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe (N_0) et la constante de vitesse d'adsorption (K_{ads}) pour différentes conditions opératoires

CHAPITRE 2
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
MATERIEL

2.1. Préparation des adsorbants

2.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonites (CIMP-Al)

L'argile utilisée est un lot de bentonite naturelle du gisement de Maghnia fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger).

Les différentes opérations de traitement préliminaire de la bentonite à travers l'homoionisation sodique, la préparation de la solution pontante (PCBA) fournissant des polycations hydro-aluminiques $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, l'intercalation de l'argile homoionique par les polycations d'aluminium, sont résumés et schématisés par l'organigramme dans la Figure 2.1.

Les conditions opératoires adoptées pour la préparation des complexes inorgano-montmorillonites (CIMP-Al) sont optimisées antérieurement par Bouras et al. [43; 44] ; et résumés dans le Tableau 2.1.

Dans ce qui suit, nous désignerons par CIMP-Al la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium. Ce solide microporeux préparé au laboratoire (CIMP-Al) a été caractérisé et décrit par [44 ; 53].

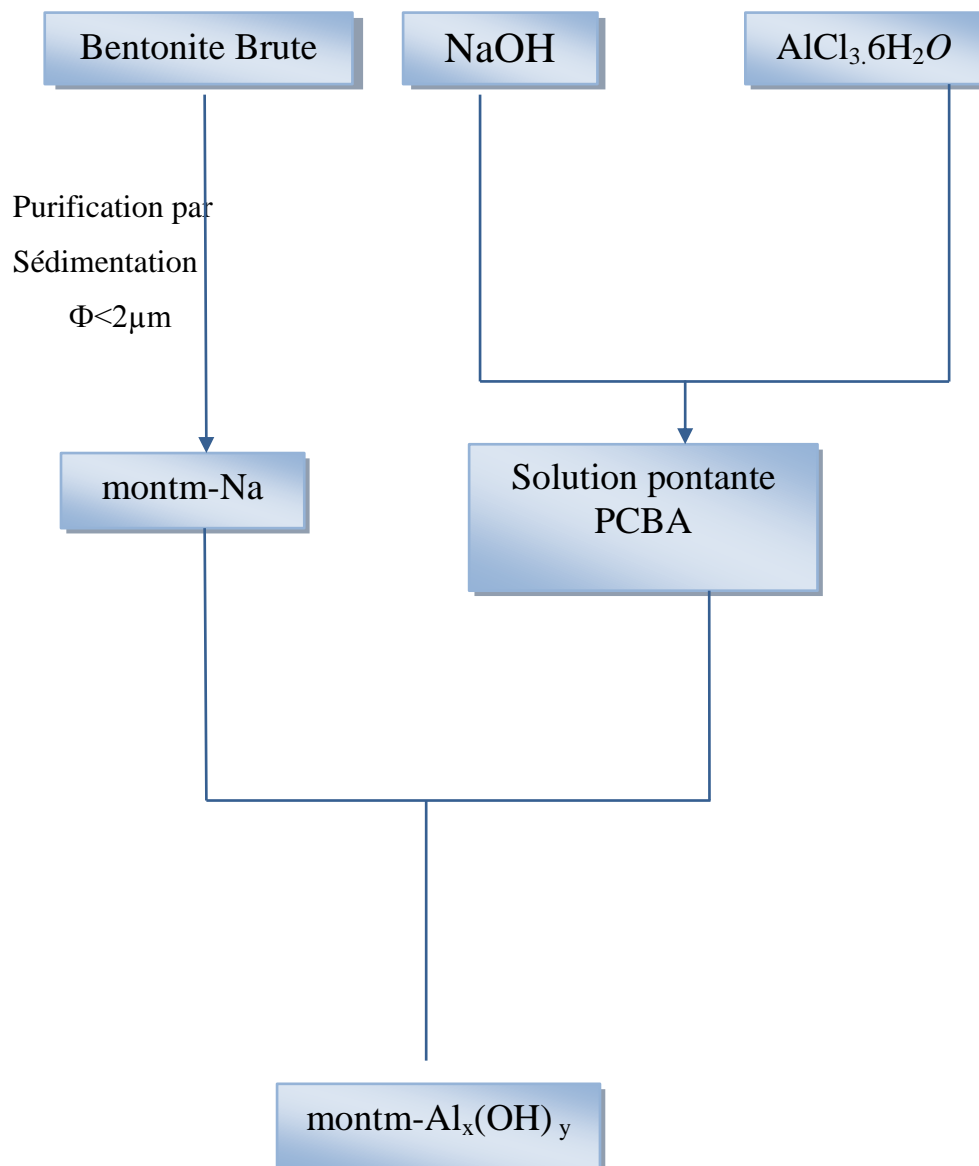


Figure.2.1 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales de préparation des complexes inorgano- montmorillonites

Tableau.2.1 : Conditions opératoires de préparation de la solution pontante (PCBA) et l'intercalation de la montmorillonite sodique.

PCBA	Intercalation de la montmorillonite sodique
<ul style="list-style-type: none"> - [NaOH] = 0.22 M. - Rapport molaire : OH/Al = 2 - Concentration finale : [Al]_f = 0.5 M. - Temps de vieillissement : 48 h. 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m) - Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmoles/g

2.1.2. Protocole expérimental de préparation des billes gélifiées à base des complexes inorgano- montmorillonites et d'alginate (CIME-AI).

Pour la préparation des billes gélifiées argile pontée-alginate, (1.5g) d'alginate de sodium est ajoutée à 100 ml d'eau distillée. Cette suspension est agitée jusqu'à l'homogénéisation. Par la suite, trois grammes d'argile pontée à l'aluminium en poudre sont alors ajoutés lentement dans la suspension qui est maintenue sous agitation rapide. Pour former les billes, le mélange argile pontée - alginate est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans un bain de chlorure de calcium (0.1 M) sous agitation magnétique faible (Figure 2.2). Après 24h de contact, les billes obtenues sous formes sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure calcium [28].

Nous avons préparé les billes d'alginate contenant les complexes inorgano-montmorillonites sont appelées **CIME-AI** et sont alors dites gélifiées humides.

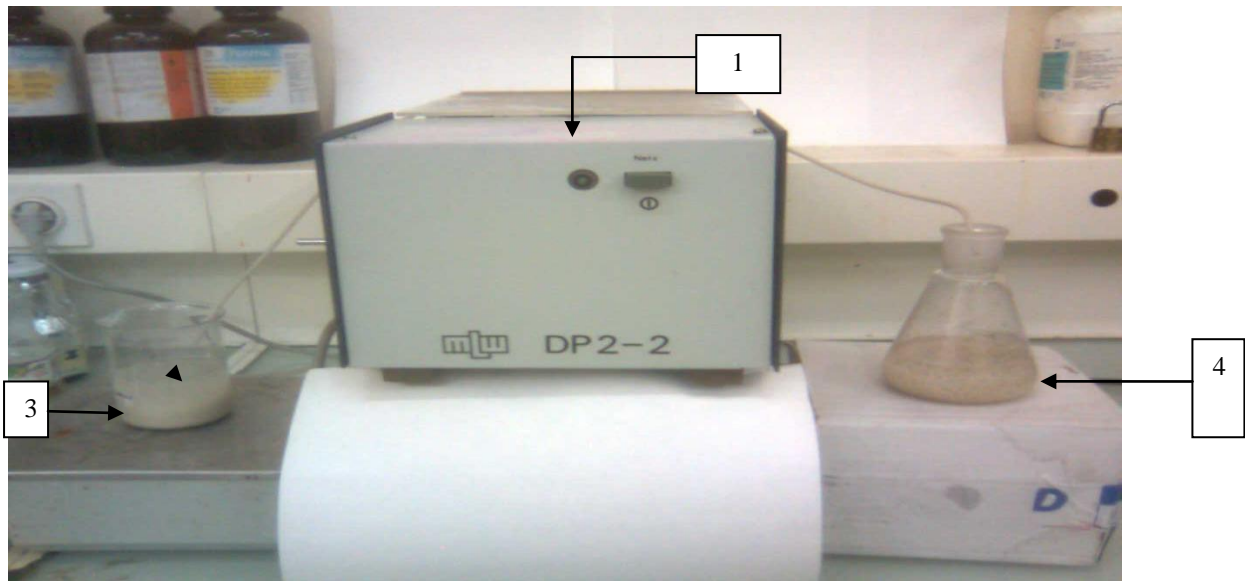


Figure.z.2 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes d'alginate gélifié.

Où

- 1 : Pompe péristaltique
- 2 : Agitateur
- 3 : Argile pontée+alginate
- 4 : CaCl_2 (0.1 M)

2.2. Méthodes et techniques de caractérisation

2.2.1. Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle des billes d'alginate a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de billes d'alginate humides puis les mettre dans une éprouvette graduée. L'augmentation du volume après l'ajout des billes a été mesurée et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

2.2.2. Teneur en eaux

Des échantillons de billes d'argile pontée - alginates humides sont pesés et mis dans l'étuve à 40 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. La teneur en eau est calculée par la formule suivante :

$$X \% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad (2.1)$$

Où,

m_0 : représente la masse initiale des billes humides en g.

m_f : représente la masse finale des billes séchée en g.

2.3. Application à l'adsorption du cadmium en système continu

2.3.1 Choix du micropolluant inorganique

Pour évaluer l'efficacité des supports adsorbants, sous formes de billes gélifiées à base de mélanges d'argiles pontées à l'aluminium et d'alginate dans le traitement des eaux usées, le cadmium a été choisis comme micropolluant inorganique modèle.

Les études ont été réalisées, en régime continu en lit fixe (adsorption dynamique). Le choix de ce micropolluant résulte de sa fréquence dans les eaux usées.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2 : caractéristiques physico-chimiques du nitrate de cadmium

Nitrate de cadmium hydraté	Formule brute	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Nom IUPAC	Nitrate de cadmium (II)
	<u>Masse volumique</u> ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	8,7 à 20°C
	Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	112,4
	Température de fusion (°C)	321°C
	Température d'ébullition (°C)	767°C
	Solubilité dans l'eau ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1380

2.3.2 Méthode de dosage du cadmium

Toutes les solutions du cadmium sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 1 g.L^{-1} , à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

Les mesures de concentrations en cadmium sont réalisées à la longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda_{\text{max}} = 228,4 \text{ nm}$ à l'aide d'un appareil de marque PYE UNICAM, Philips.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en cadmium (Figure 2.3).

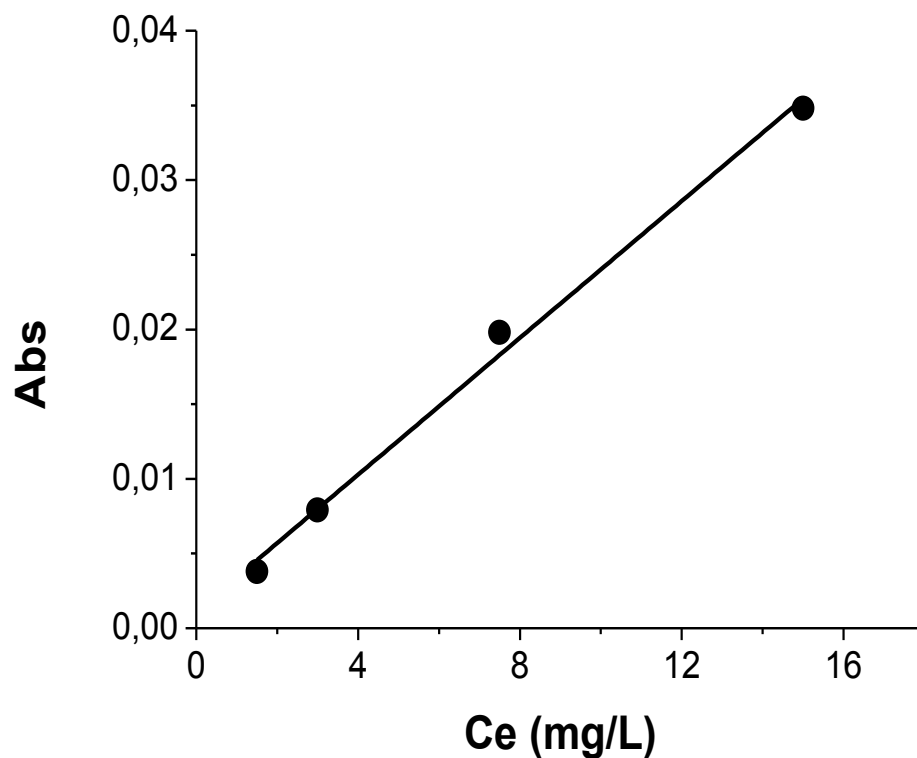


Figure 2. 3 : Courbe d'étalonnage du cadmium

2.3.3. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe ont été effectuées dans une colonne de laboratoire en verre de 1.2 cm de diamètre intérieure et de 50 cm de longueur (Figure 2.4).

La procédure suivie consiste à :

- Introduire dans la colonne une quantité de billes (CIME-Al) correspondant à la hauteur désirée en solution avec l'eau distillée de manière à éviter la présence de bulles d'air tout en effectuant un lavage.

- Régler les débits d'alimentation. Ces derniers sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique à vitesse de rotation variable.

- Le lit d'adsorbant est alimenté par ascension (de bas en haut) par une solution synthétique du cadmium de concentration connue à l'aide d'une pompe péristaltique.

Des échantillons sont recueillis et collectés périodiquement à la sortie de la colonne à des intervalles de temps réguliers puis analysés par absorption atomique à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 228,4 \text{ nm}$).

La Figure (2.4) suivante montre le montage expérimental utilisé dont les différents éléments sont explicités ci-dessous

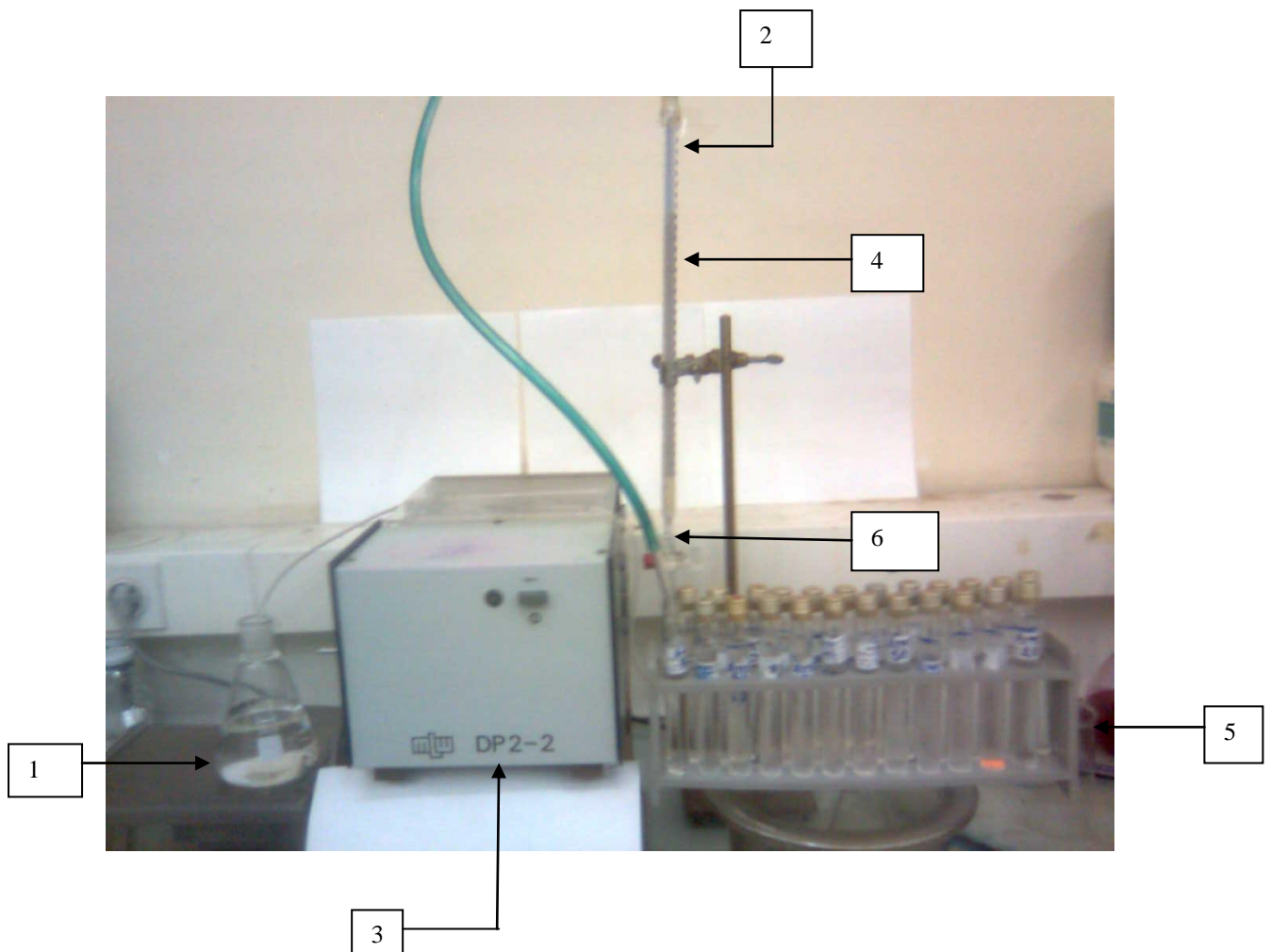


Figure 2.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe du cadmium par les billes (CIME-AI).

Avec :

- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| 1. Réservoir d'alimentation. | 4. Lit d'adsorbant. |
| 2. Colonne en verre | 3. Pompe péristaltique. |
| 5. Tubes de récupération | 6. Laine de verre. |

L'étude en continue a été entreprise en utilisant le cadmium comme micropolluant modèle. Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de paramètres opératoires notamment la hauteur du lit, la vitesse d'alimentation et la concentration initiale sur la courbe de percée et la capacité d'adsorption de cadmium par les billes gélifiées d'alginate.

2.3.4. Influence des conditions opératoires

2.3.4.1. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans cette étude dynamique en système continu, les billes gélifiées sont initialement pesées en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (1,3 ; 2,4 et 4,7 mL.mn⁻¹) correspondant respectivement à des vitesses d'alimentation 0,65 ; 1,27 et 2,48 m.h⁻¹.

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- * Concentration initiale de cadmium égale à 10 mg.L⁻¹
- * pH égal à 5,6
- * Température ambiante (T = 22 °C).
- * h = 35 cm
- * Masse des billes gélifiées:
m (CIME-Al) = 24,25 g
- * d_b = 2,5 mm
- * r (CIME-Al/Alginate) = 3/1,5

2.3.4.2. Influence de la hauteur du lit

Dans cette partie, des expériences ont été réalisées avec le même procédé en continu mais en faisant varier uniquement la hauteur du lit de l'adsorbant à différentes hauteurs (35, 40 et 45 cm) et en maintenant constante la vitesse d'alimentation.

Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- * Concentration initiale de cadmium égale à 10 mg.L⁻¹
- * pH égal à 5,6
- * Température ambiante (T = 22 °C).
- * d_b = 2,5 mm
- * r (CIME-Al/Alginate) = 3/1,5
- * Vitesse d'alimentation (0,65m.h⁻¹)

Pour h = 35 cm

m (CIME-Al) = 24, 25 g

Pour h = 40 cm

m (CIME-Al) = 26, 72 g

Pour h = 45 cm

m (CIME-Al) = 28,8 g

2.3.4.3. Influence de la concentration initiale

Pour cette expérience, nous avons utilisé trois concentrations initiales (10, 25 et 50 mg.L⁻¹) en utilisant les conditions opératoires suivantes :

- * Vitesse d'alimentation (0,65m.h⁻¹)
- * pH égal à 5,6
- * Hauteur de la colonne égale à 35 cm.
- * Température ambiante (T = 22 °C)
- * $d_b = 2,5$ mm
- * r (CIME-Al) = 3/1,5

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Résultats de la caractérisation des billes gélifiées CIME

Le Tableau 3.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques des billes gélifiées en termes de tailles, de densité et teneur en eaux. Ainsi, des photographies numériques de billes préparées sont présentées dans la Figure 3.1.

Tableau 3.1 : Résultats relatifs aux caractéristiques des billes préparées

Types de billes gélifiées	Densité (g/cm ³)	Teneur en eaux (%)	Diamètre (mm) [34]	Rapport massique AP/AS
AC	1,018	96,20	2,38	-
CIME-AI	1,046	94,10	2,51	3/1,5

Au vu du tableau, nous constatons que le diamètre moyen des billes composées uniquement de la matrice d'alginate de calcium seul (AC) est inférieur aux billes encapsulant de l'argile pontée (CIME-AI).

La densité des billes contenant de l'argile pontée est supérieure à celles des billes composées uniquement de la matrice d'alginate de calcium seul.

La teneur en eaux des billes humides obtenue est de l'ordre de 94 et varie peu avec la composition des billes.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3.1 montrent que les billes gélifiées humides préparées sont toutes sphériques et de taille millimétrique.



Figure 3.1 : Photographie numérique des billes gélifiées humides (à droite): CIME-AI ; (à gauche) : alginate de calcium (AC)

3.2. Résultats de l'application à l'adsorption du cadmium en système continu

3.2.1. Courbes de percée

L'objectif de cette partie de notre étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de cadmium, choisi comme polluant modèle, par les billes gélifiées CIME-AI en réacteur continu. Les effets de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale en polluant, la vitesse d'alimentation et la hauteur du lit ont été examinés.

La modélisation des courbes de percée obtenue est réalisée en utilisant trois modèles : le modèle de Thomas, Wolborska et celui de BDST.

3.2.2/ Influence de la hauteur du lit

Les capacités d'adsorption de la colonne à lit fixe avec des hauteurs de lit variant de 35, 40 et 45 cm ont été examinées en utilisant une vitesse d'alimentation de $0,65 \text{ m.h}^{-1}$ et une concentration initiale de cadmium ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$). Les courbes de percées (C/C_0 en fonction du temps) correspondantes sont illustrées dans la Figure 3.1. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau 3.2

D'une façon globale, les résultats obtenus montrent que les profils des courbes de percée tendent à se déplacer vers la droite au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente. Pour chaque hauteur de lit (35, 40 et 45 cm), le temps de percée, défini pour $C/C_0 = 0,05$; est respectivement égal à 230 ; 320 et 440 minutes alors que le temps de saturation est respectivement de l'ordre de 894 ; 1057 et 1203 minutes. De plus, la capacité d'adsorption de cadmium sur les billes gélifiées (CIME-AI) augmente légèrement avec l'augmentation de la hauteur de lit. Ceci peut être expliqué par le fait que de la hauteur du lit augmente on dispose de plus de sites d'adsorption, ce qui améliore le transfert soluté-adsorbant.

Ce résultat est similaire à celui obtenu par Vijayaraghavan et al, [51] et Fiol et al, [30] qui ont travaillé respectivement sur l'adsorption du colorant (Reactive noir 5) et chrome IV par les billes gélifiées à base de biomasse et d'alginate.

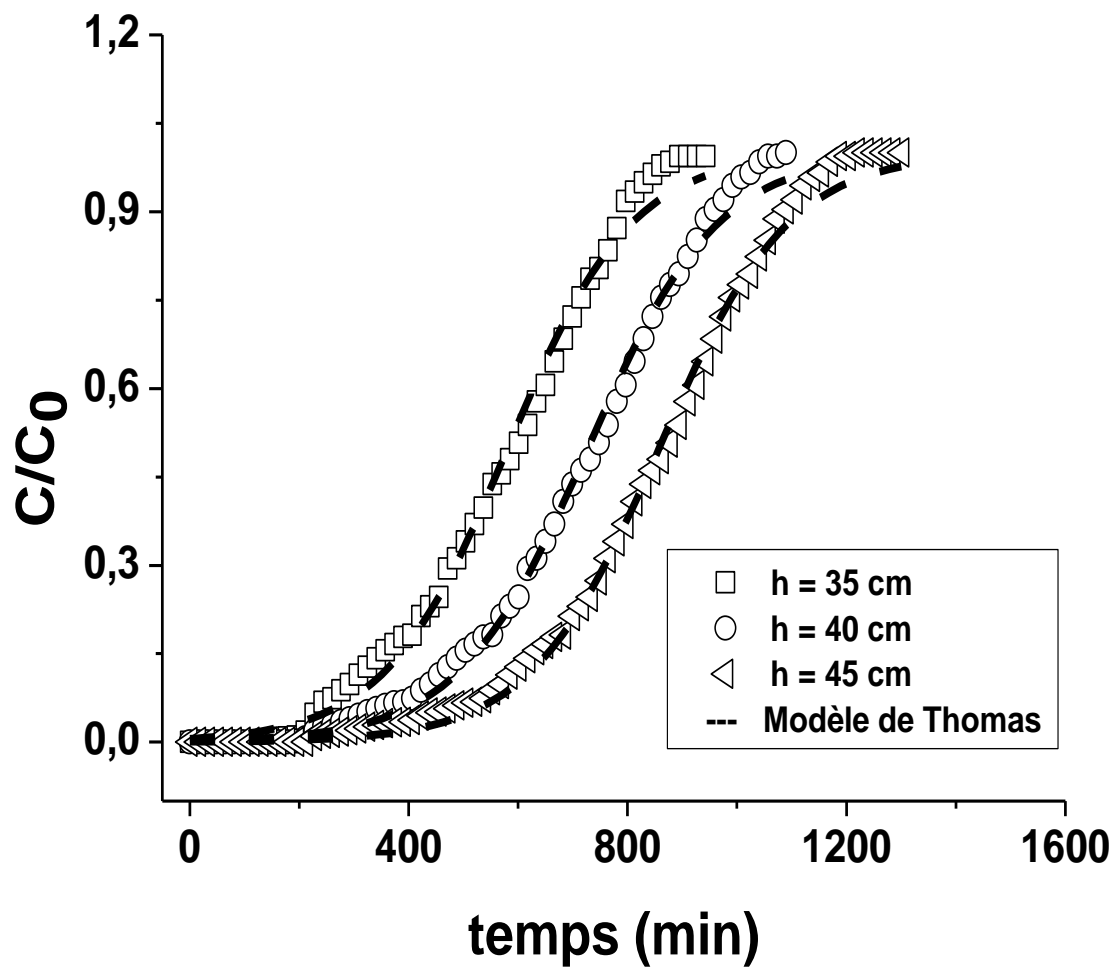


Figure 3.2 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du cadmium en réacteur continu par les billes (CIME-A1). $C_0 = 10$ mg/.L ; $v = 0.65$ m/h.

3.2.3. Influence de la concentration initiale

Les courbes de percées obtenues à différentes concentrations 10 ; 25 et 50 mg/.L, tout en maintenant constantes la vitesse d'alimentation ($0,65$ m.h⁻¹) et la hauteur du lit (35 cm) sont montrées dans la Figure 3.3. Celle-ci montre que les courbes de percées sont bien dispersées et que le temps requis pour la saturation des billes gélifiées est plus lent lorsque les concentrations en cadmium sont plus faibles. Pour les trois cas étudiés, la concentration de cadmium augmente rapidement juste après le point de percé pour s'approcher finalement de la concentration initiale à l'entrée.

Tableau.3.2 : Paramètres des données expérimentales d'adsorption de cadmium par les billes (CIME-Al) sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, débits d'alimentation et concentration initiale de cadmium.

h (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	tp (min)	ts (min)	V _b (L)	Ve (L)	Q _{total} (mg/ g.bille.séc)	Q _e (mg/ g.bille.séc)	R (%)
35	0,65	10	230	894	16.9	65.9	7,68	4,87	63,42
40	0,65	10	320	1057	23.6	78,0	8,24	5,59	67,75
45	0,65	10	440	1203	32.5	88.7	8,86	6,21	70,11
35	0,65	50	36	536	2,65	39.5	23,04	14,04	60,95
35	0,65	25	113	741	1.38	3.43	15,92	9,80	61,54
35	1,27	10	86	433.3	0.66	1.88	7,27	4,33	59,55
35	2,48	10	39	221.2	0.60	1.92	7,25	4,11	56,68

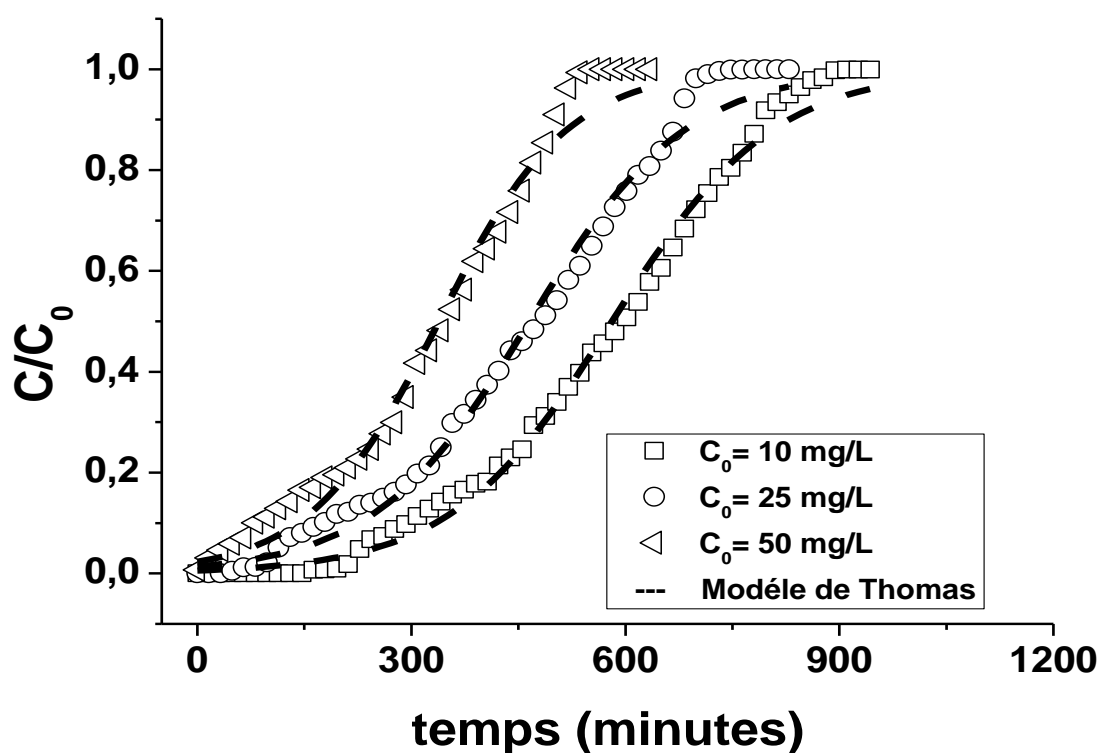


Figure 3.3: Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de cadmium sur les (CIME-Al). h = 35 cm ; v = 0.65 m/h.

A titre comparatif, les capacités d'adsorption à l'équilibre des billes gélifiées ainsi que les efficacités d'élimination totale obtenues à différentes concentrations de la solution de cadmium sont présentées dans le Tableau 3.2 présenté précédemment.

Globalement, ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale de cadmium de 10 à 50 mg.L⁻¹ entraînerait, un temps de percé plus court et une capacité d'adsorption à l'équilibre plus grande. Celle-ci augmente, en effet, de 4,87 à 14,04 mg/g. par les billes gélifiées CIME-AI.

Pour cette même variation de la concentration initiale (10 à 50 mg.L⁻¹), l'efficacité d'élimination totale montre quant à elle une tendance opposée puisqu'elle diminue de 63,42 à 60,95 % par les billes gélifiées CIME-AI .

La force motrice dans la rétention des cations de cadmium sur les billes gélifiées réside dans la différence de concentration entre les cations de cadmium adsorbés et celles restantes dans la solution. Ainsi donc, une plus grande différence dans ces concentrations apporterait une plus grande force motrice pour le processus. En d'autres termes, la rupture précoce s'explique par le fait que les sites d'adsorption du support adsorbant ont été rapidement occupés par les cations de cadmium pour une concentration initiale de cadmium plus élevée.

Les résultats concordent parfaitement avec ceux de Juan Wu et al. [32] et Vijayaraghavan et al. [54] ayant travaillé respectivement sur l'adsorption du 2,4-dichlorophenol et Réactive black 5 (colorant cationique) par les billes gélifiées à base de biomasse et d'alginate.

3.2.4. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans l'adsorption dynamique sur lit fixe, le débit d'alimentation représente une caractéristique importante qui pourrait affecter la performance du lit d'adsorbant.

Dans cette partie de nos essais d'adsorption dynamique, nous avons examiné l'effet de la vitesse d'alimentation (la vitesse d'alimentation a été variée dans l'intervalle de 0,65 à 2,48 m/h) sur l'adsorption de cadmium dans le lit fixe tout en maintenant constantes la hauteur du lit à 35 cm et la concentration initiale à 10 mg.L⁻¹.

Les courbes de percées d'adsorption obtenues à ces différentes valeurs de vitesse sont montrées dans la Figure 3.3 ci-dessous.

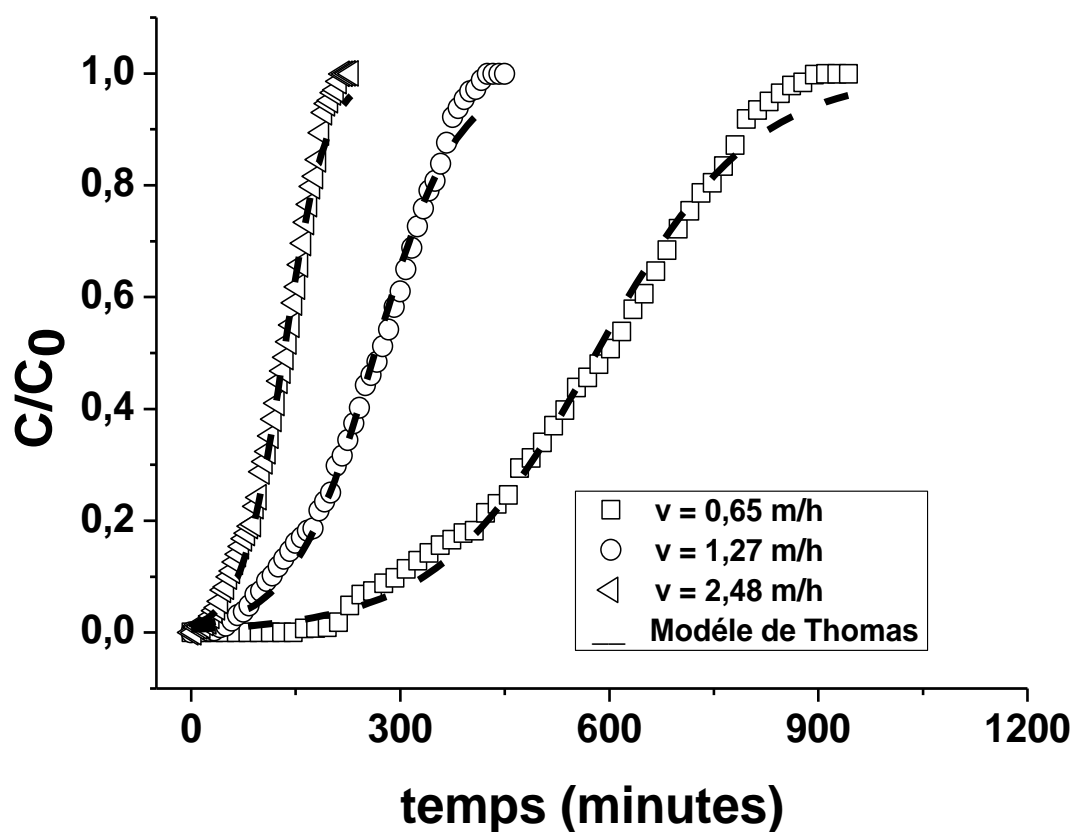


Figure 3.4: Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de cadmium sur les (CIME-Al). $h = 35 \text{ cm}$; $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

Les résultats correspondants aux temps de percées, aux capacités d'adsorption à l'équilibre et aux efficacités d'élimination obtenues à différente vitesse d'alimentation sont donnés dans les Tableau 3.2 présenté précédemment

Ces résultats montrent de façon plus claire que toutes les courbes de percées ont une forme similaire et l'adsorption de cadmium sur ces différentes billes gélifiées est fortement influencée par la vitesse d'alimentation.

Une augmentation de la vitesse d'alimentation entrainerait à la fois un déplacement des courbes de percées vers l'origine et donc des temps de percée « t_p » et de saturation « t_s » plus courts et une importante pente des fronts de perçage.

Dans de telles conditions, il y'a diminution la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que l'efficacité d'élimination totale de cadmium, leurs valeurs maximales ont été obtenues à la plus faible vitesse d'alimentation de 0,65 m.h⁻¹ (Tableau 3.2).

Nous expliquons ceci par le fait que la rétention des cations de cadmium sur les billes gélifiées est influencée par le temps de séjour du soluté dans la colonne, jugé très court.

3.2.5. Modélisation

Dans la modélisation, la conception d'un processus d'adsorption sur colonne est jugée réussie si elle requiert la prédiction des courbes de percée et les capacités d'adsorption sous différentes conditions opératoires.

Les modèles mathématiques traditionnels sont basés sur les équations de transport fondamental, du bilan massique, du taux d'adsorption et de l'équation d'isotherme d'adsorption. Dans leurs résolutions, toutes ces équations requièrent habituellement des méthodes numériques complexes. C'est ainsi que plusieurs modèles mathématiques empiriques et semi empiriques simples ont été développés afin de modéliser les courbes de percées. En particulier, nous citons le modèle de Thomas et Wolborska et celui de BDST.

En général, ces modèles semi empiriques, sont plus faciles à utiliser, sont plus efficaces contrairement aux autres modèles mécanistiques complets qui sont plus compliqués mathématiquement.

Pour tous nos résultats, nous avons utilisé uniquement les modèles de Thomas, Wolborska et celui de BDST.

3.2.5.1. Application du modèle Thomas

L'équation du modèle de Thomas a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + K_{Th} Q_0 \left(\frac{C_0}{Q} \right)^2}$$

Eq.3.1

Où

K_{Th} : représente la constante de Thomas (L/ μ mol.min).

$Q_{e, cal} = Q_0$: la capacité maximale d'adsorption (μ mol/g bille séchées).

x : la quantité d'adsorbant (g bille séchées).

Q : le débit d'alimentation (ml/h).

C_0 : la concentration initiale de cadmium ($\mu\text{mol/L}$).

L'analyse de l'équation du modèle de Thomas (équation 3.1) a été effectuée par une régression non linéaire en utilisant Microcal(TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) Origin software).

Les Figures 3.2 ; 3.3 ; 3.4 montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales, relatives à l'adsorption du cadmium par les billes (CIME-AI) obtenus en utilisant le modèle de Thomas.

Les constantes caractérisant le modèle (K_{Th} ; $Q_{e,cal} = Q_0$) ont été déterminées pour les différentes conditions opératoires utilisées et sont consignés dans le Tableau 3.3 ci-dessous.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de K_{Th} et Q_0 sont bien influencées, à la fois, par la vitesse d'alimentation, la hauteur de lit et la concentration initiale du cadmium.

Ce tableau permet de dégager les conclusions suivantes :

- * Une augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne une diminution de la capacité d'adsorption maximale de cadmium (Q_0) des billes (CIME-AI) et une augmentation de la constante de Thomas (K_{Th}).

- * Une augmentation de la concentration initiale de cadmium entraîne une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .

- * Une augmentation de la hauteur de lit n'affecte pas beaucoup ces deux paramètres notamment pour les billes (CIME-AI).

De façon plus globale et aux conditions expérimentales utilisées (vitesses d'écoulement et concentrations initiales de cadmium), les valeurs expérimentales montrent une différence presque négligeable entre les valeurs mesurées ($Q_{e,exp}$) [34] et celles prévues (Q_0).

Les courbes de percées prévues (courbes obtenues à différentes vitesses d'alimentation, de hauteurs de lit, de concentrations initiales de cadmium,) obtenues grâce à l'emploi du modèle de Thomas sont montrées dans les Figures 3.2 ; 3.3 et 3.4.

Au vu de ces résultats, il apparaît de façon évidente que ce modèle ajuste de façon très acceptable tous nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation très proche de 1 et jugés satisfaisants ($R^2 > 0,990$).

Tableau 3.3 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du cadmium sur les billes CIME-AI à différentes conditions opératoires.

h (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	K _{Th} (L/h. mg)	Q ₀ (mg/ g.bille.séc)	Q _{e, exp} (mg/ g.bille.séc)	R ²
35	0,65	10	0,000885	4,99	4,87	0,994
40	0,65	10	0,000843	5,68	5,59	0,996
45	0,65	10	0,000848	6,32	6,21	0,996
35	0,65	25	0,000366	10,01	9,80	0,990
35	0,65	50	0,000222	14,53	14,04	0,985
35	1,27	10	0,0123398	4,41	4,41	0,993
35	2,48	10	0,0244556	4,32	4,32	0,993

3.2.5.2. Application du modèle de Wolborska

L'équation du modèle de Wolborska a la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{\beta_a C_0 t}{N_0} - \frac{\beta_a h}{U_0} \quad \text{Eq.3.2}$$

$$v = \frac{U_0 C_0}{C_0 + N_0} \quad \text{Eq.3.3}$$

Où :

β_a est le coefficient cinétique du transfert de masse externe en (temps⁻¹) et N_0 représente la capacité maximale d'adsorption en phase solide en $\mu\text{mol/L}$ ou bien en (mg/L). v est la vitesse de déplacement du front d'adsorption en (m/h) et U_0 : la vitesse d'alimentation en (m/h).

La détermination des paramètres du modèle de Wolborska (β_a et N_0) ont été déterminés dans le domaine des faibles concentrations ($0,05 < C < 0,3$). Ces paramètres ont été calculés à partir du tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps en tenant compte de la partie linéaire (faible concentration). Les résultats correspondants sont représentés sur les Figures 3.5 ; 3.6 et 3.7 et dans le Tableau 3.4 ci-après.

Tableau 3.4: Paramètres du modèle de Wolborska appliqué à l'adsorption du cadmium sur les billes CIME-Al à différentes conditions opératoires.

h (cm)	v (m/h)	C_0 (mg/L)	β_a (min^{-1})	N_0 (mg/L)	v (mm/h)	R^2
35	0,65	10	7,87	12265,24	0,53	0,990
40	0,65	10	7,99	13466,07	0,48	0,986
45	0,65	10	7,97	14134,55	0,46	0,982
35	0,65	25	6,38	26359,82	0,61	0,990
35	0,65	50	5,50	41340,82	0,78	0,991
35	1,27	10	13,22	11663,26	1,08	0,988
35	2,48	10	26,99	10657,94	2,32	0,980

L'examen de ces résultats permet de dégager les conclusions suivantes :

- * Une augmentation de la concentration initiale de cadmium entraîne une augmentation de la valeur de N_0 et une diminution de la valeur de β_a .
- * Une augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne une augmentation du coefficient cinétique du transfert de masse externe (β_a).
- * Une augmentation de la hauteur de lit n'affecte pas beaucoup ces deux paramètres (N_0 et β_a).
- * La vitesse de déplacement du front d'adsorption (v) augmente dans le même sens que la vitesse d'alimentation et la concentration initiale du cadmium alors qu'elle reste constante avec l'augmentation de la hauteur du lit.

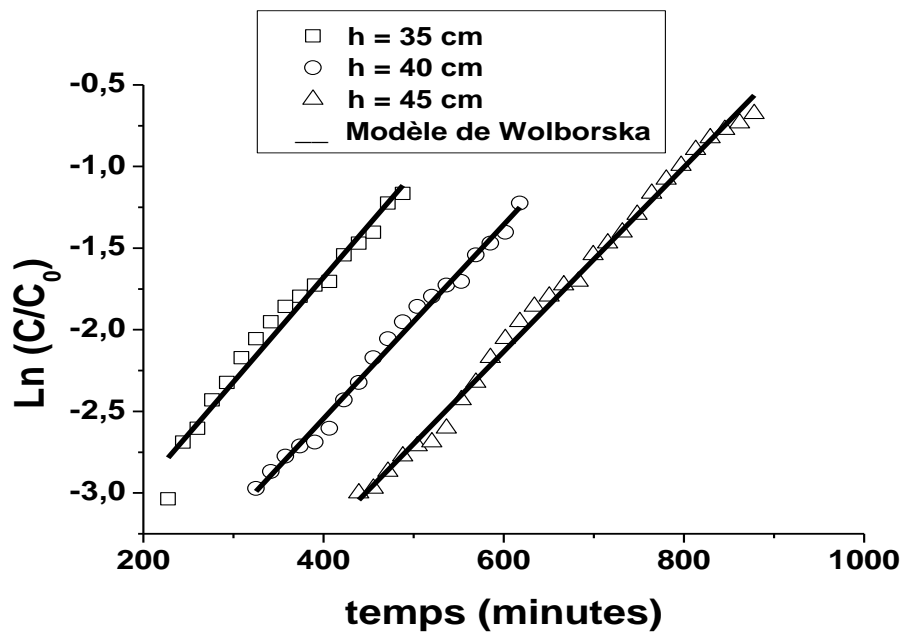


Figure 3.5: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la hauteur de lit sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.

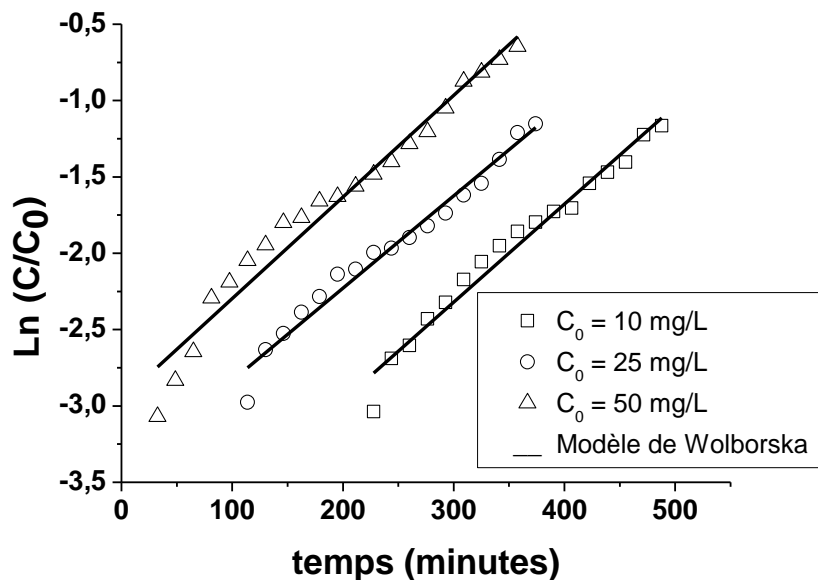


Figure 3.6: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.

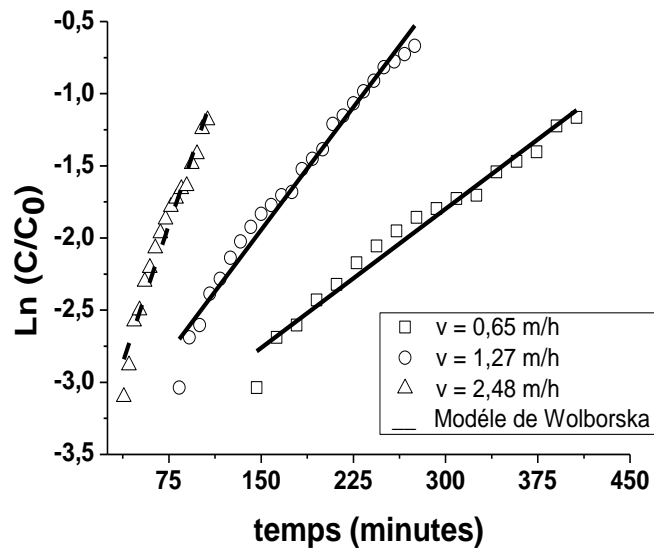


Figure 3.7: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de la vitesse d'alimentation sur l'adsorption du cadmium à l'aide du modèle de Wolborska.

3.2.5.3. Application du modèle Bed Depth Service Time (BDST)

L'équation du modèle Bed Depth Service Time (BDST) a la forme suivante :

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 U_0} - \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

Eq.3.4

Le temps, t (heures) représente le temps de service de la colonne, C_0 est la concentration initiale du polluant en (mg/L), C_b est la concentration du polluant au point de perçage (mg/L), Z la hauteur du lit fixe (m), K_{ads} la constante de vitesse d'adsorption, N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe en (mg/L) et U_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h

Le modèle BDST décrit une relation entre le temps du service de la colonne et la hauteur du lit fixe. Le tracé du temps en fonction de la hauteur du lit permet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe (N_0) et la constante de vitesse d'adsorption (K_{BDST}) pour différentes conditions opératoires.

Les résultats correspondants sont représentés sur la Figure 3.8 et dans le Tableau 3.5 ci-après.

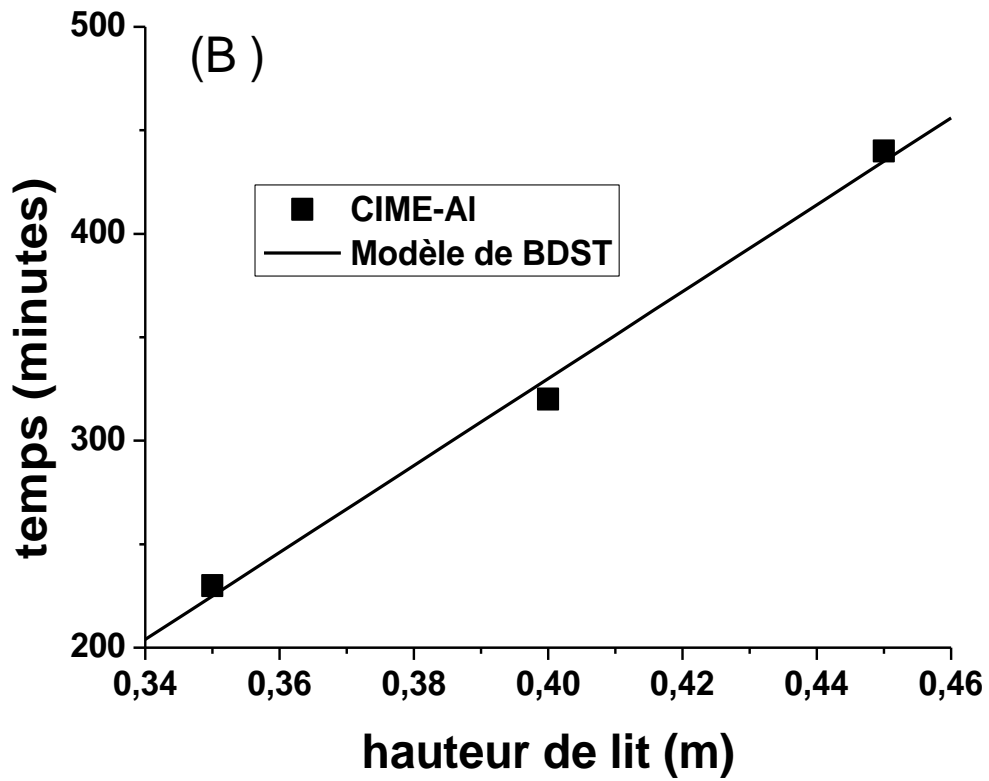


Figure 3.8: Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit « modèle de BDST ».

Tableau 3.5: Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du Cadmium

Type de billes gélifiées	K_{BDST} (L/ mg.h)	N_0 (mg /L)	R^2
CIME-AI	7,87	2794,50	0,990

Conclusion

Dans ce travail de mémoire, nous sommes proposés de préparer des billes sphériques gélifiées à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium. L'objectif principal fixé initialement réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption dynamique sur lit fixe des ions cadmium issu de certaines industries en Algérie.

L'évaluation des performances des billes gélifiées (CIME-AI) en adsorption dynamique sur lit fixe a été estimée grâce à l'utilisation de certains paramètres jugés très utiles notamment l'influence du débit d'alimentation, la concentration initiale en cadmium et la hauteur du lit de CIME-AI sur le transfert de masse. Les expérimentations en lit fixe ont été effectuées pour des billes de diamètre 2,5 mm, de rapport argile pontée/alginate égale à 3/1,5 et un pH initial de 6.

Les résultats issus de cette étude ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- * Il a été trouvé que la capacité d'adsorption à l'équilibre des ions de cadmium augmente avec la diminution du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de cadmium
- * Les résultats montrent aussi que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de cadmium. Par contre il augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit fixe.

Le traitement des résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés par des modèles semi-empiriques tels que le modèle de Thomas, Wolborska et celui de BDST afin de prévoir les courbes de percée et de déterminer les paramètres cinétique du lit fixe

Globalement, le modèle Wolborska a été limité à la première partie de la courbe de percée pour des concentrations relativement faible ($0,05 < c/c_0 < 0,3$) en ce qui concerne toutes les hauteurs, débits d'alimentation et concentrations initiale étudiés. Toutefois, le modèle de Thomas décrit de façon satisfaisante les données expérimentales. Une relation linéaire a été trouvée entre le temps et la hauteur de lit.

De façon générale, l'étude des différents résultats de l'adsorption a montré que les billes gélifiées (CIME-AI) présente une capacité de rétention vis-à-vis du cadmium similaire à celle obtenue par les mêmes billes en mode discontinu.

Arrivés à ce stade, nous pouvons prétendre que l'adsorption dynamique sur les billes CIME-AI est efficace dans les conditions suivantes :

* Hauteur du lit : 35 cm

* Débit d'alimentation : 0,65 m/h

* Concentration initiale en cadmium : 10 mg/L

REFERENCES

- 1 Boh B. " Développement et application industrielle des micocapsules". Edition Tec et Doc, Lavoisier, (2007), pp 9-22.
- 2 Gouin S. " Microencapsulation : industriel appraisal of existing technologies and trends". Trends in Food Sci. and Technol. 15, (2007), 330- 347.
- 3 Poncelet D, Dreffier C, Subra-Paternault P, Vandamme T. Introduction aux techniques de microencapsulation . Eddition Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (2007), pp 3-7.
- 4 Payet, L., Pontona A., Agnely F., Colinart P. and Grossiord J. L. " Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ". Rhéologie. (2), (2002), 46-51.
- 5 Dilians, D. S. " Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated water Thèse de l'Université Louis Pasteur, (2004), Strasbourg I Et de l'Université de Sofia ". St. Kliment Ohridsky."
- 6 Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. " Alginate based new materials International". Journal of Biological Macromolecules, 21, p. 47-55,1997.
- 7 Algorythme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier: " Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés ”.
- 8 Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. " Alginate based new materials“.International Journal of Biological Macromolecules, 21, p. 47-55,1997.
- 9 Desprairies M. Société Degussa- texturant systems. " Les hydrocolloïdes autres que l'amidon ”. Septembre 2002

- 10 Colwell R.R., Pariser ER, Sinskey Anthony J. Biotechnology of marine polysaccharides. Proceedings of the third annual MIT Sea Grant College program lecture and seminar, 1984.
- 11 Annadurai G., Juang R.-S and Lee D.-J. " Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate ". Adv. Environ. Res. V.6, (2002), 191-198
- 12 Velings N. M. et M. M. Mestdagh. P. " Physicochemical Properties of Alginate Gel Beads ". Poly. Gels and Netw. 3(3), (1995), 311-330.
- 13 Asthana R. K., S. Chatterjee et S. P. Singh. " Investigations on nickel biosorption and its remobilization ". Proc. Biochem. 30, (8), (1995), 729-734.
- 14 Araujo, M. M. and Teixeira J. A. " Trivalent chromium sorption on alginate beads ". Int. Biodet. and Biodeg. 40, (1), (1997), 63-74.
- 15 Gotoh, T., Matsushima K. and Kikuchi K. I. " Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads ". Chemosphere. 55, (1), (2004), 57-64.
- 16 Papageorgiou, S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Nolan J. W., Le Deit H. and Kanellopoulos N. K. " Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* ". J. Hazard. Mat. 137, (3), (2006), 1765-1772.
- 17 Papageorgiou, S. K., Kouvelos E. P. and Katsaros F. K. " Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu⁺² and Cd⁺² from dilute aqueous metal solutions ". Desalination. 224, (1-3), (2008), 293-306.
- 18 Lagoa. R., Rodrigues J.R." Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake ". Appl. Biochem. Biotechnol. 143, (2007), 115-128.

- 19 Mashitah. M.D.Y. Yus Azila, S. Bhatia. " Biosorption of cadmium (II) ions by immobilized cells of *Pycnoporus sanguineus* from aqueous solution " *Biores.Technol.* 99, (2008), 4742- 4748.
- 20 Ashour, I., Abu Al-Rub F. A., Sheikha D. and Volesky B. " Biosorption of naphthalene from refinery simulated waste-water on blank alginate beads and immobilized dead algal cells ". *Separ. Sci. Technol.* 43, (8), (2008), 2208- 2224.
- 21 Fiol, N., Poch J. and Villaescusa I. " Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies ". *Chem. Spec. Bioavailab.* 16(1-2), (2004), 25-33.
- 22 Escudero, C., Fiol N. and Villaescusa I. " Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads ". *Environ. Chem. Lett.* 4,(4), (2006), 239-242.
- 23 Ely, A. Baudu M., Basly J. P., Kankou M.O.S.O. " Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules ". *J. Hazard.Mater.* 171, (2009), 405- 409.
- 24 Aysun Ergene, Kezban Ada, Sema Tan, Hikmet Katircioğlu. " Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies ". *Desalination* xxx (2009) xxx–xxx.
- 25 Charlène Choraó, Franck Charmantray, Pascale Besse-Hoggan, Martine Sancelme, Angela Cincilei, Mounir Traïkia, Gilles Mailhot, Anne-Marie Delort. " 2 Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* ". *Chemosphere* 75, (2009), 121–128.
- 26 Jodra, Y. F. Mijangos, " Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels ". *Sep. Sci. Technol.* 38 (2003) 1851–1867.

- 27 Vincent Rocher., Jean-Michel Siaugue, Vale´rie Cabuil, Agne`s Bee. " Removal of organic dyes by magnetic alginate beads". *Water Research*. (2008) 42. 1290 – 1298.
- 28 Mouloud Lezhar, Jean-Philippe Basly, Michel Baudu, Omar Bouras. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solution » *Colloids and: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94.
- 29 Aksu, Z., Egretli G. and Kutsal T. " A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column ". *Proc. Biochem.* 33, (4), (1998), 393- 400.
- 30 N. Fiol, J. Poch, I. Villaescusa, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 1013.
- 31 Gokhale, S.V. K.K. Jyoti, S.S. Lele, " Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column " *J. Hazard. Mat.* 170, (2009).
- 32 Juan Wu, Han-Qing Yu, " Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions. by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column ". *J. Chem. Eng.* 138 (2008), 128-135.
- 33 Dongbei Wu, Jing Zhao, Ling Zhang, Qingsheng Wu, Yuhui Yang. " Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads ". *Hydrometallurgy.* 101, (2010), 76-83.
- 34 Lazhar.M . ; préparation et caractérisation de supports adsorbants a bas d'argiles pontées et d'alginates : application a l'adsorption de composés organiques et métaux lourds. thèse de doctorat(2011) université Saad dahleb Blida .
- 35 Caillère S., Henin S . et Rautureau M., " Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) " Ed. Masson, (1982), Paris.
- 36 Laribi,S., Fleureau, J,M., grossiord. J.L., and Kbir-Arigoib, N. " comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol.* (2005), 262-267.

- 37 Brindly G.W., Brown G., Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical society (1980).
- 38 Jouenne C.A., "Traité de céramique et matériaux minéraux" Ed.Septima (1990),Paris
- 39 Krishna G. B., Susmita S. G. "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review" Advances in Colloid and Interface Sci., 140, (2008), 114–131.
- 40 Bich. C., (2005), "Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique " thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
- 41 Figueras, F., "Pillared clays as catalysts" .Catal. Rev. Sci. Eng., 30, (1988), 457-499.
- 42 Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". Appl. Clay Sci., 15, (1999), 431–445.
- 43 Bouras. O., (2003) "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation" thèse de doctorat, université de Limoges.Miner., 50, (2002), 771.
- 44 Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., "Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite", S42, (2007), 3391-3418.
- 45 Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" A(1997), 329-347.
- 46 Lenoble Veronique, Omar Bouras, Veronique Deluchat, Bernard Serpaud and Jean-Claude Bollinger. " Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides". J.Coll and Inter. Sc. 255, (2002), 52 -58.

- 47 .Manohar D. M., Noeline B. F. and Anirudhan T.S. "Removal of Vanadium(IV) from Aqueous Solutions by Adsorption Process with Aluminum-PillaredBentonite." Ind. Eng. Chem. Res. 44, (17), (2005), 6676 - 6684.
- 48 Liang-guo Yan , Xiao-quan Shan , Bei Wen, Gary Owens. " Adsorption ofcadmium onto Al13- pillared acid-activated montmorillonite ". J. Hazard. Mater.156, (2008), 499 -508.
- 49 PingxiaoWu,WeiminWu, Shuzhen Li, Ning Xing, Nengwu Zhu, Ping LiJinghuaWu, Chen Yang, Zhi Dang. " Removal of Cd²⁺ from aqueous solution byadsorption using Fe-montmorillonite ". J. Hazard. Mater. 169, (2009), 824 -830.
- 50 Manohar D. M., Noeline B.F and Anirudhan T.S. "Adsorption performance of Alpillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase ". Appl.Clay Sci. 31, (2006), 194 -206.
- 51 Viraraghavan, T. Slough, K. "Sorptions of pentachlorophenol on peat-bentonit mixtures ". Chemosphere. 39, (1999), 1487-1496.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Liste des symboles

b :	Constante d'équilibre adsorption/désorption	L.g-1
C ₀ :	Concentration initiale	mol.L-1
db :	Diamètre des billes	mm
X :	Teneur en eau	%
h :	Hauteur de lit	cm
KTh :	Constante de Thomas	L.μmol-1.min-1
m :	Masse des billes humides	g
m :	La masse initiale des billes (CIME-Al) séchées	g
m ₀ :	La masse initiale des billes humides à t=0	g
m _f :	La masse finale des billes séchées à t _f .	g
Q _{max} :	Capacité maximale d'adsorption	mg.g-1
Q _{totale} :	Quantité adsorbée totale	mg.g-1
Q :	Débit volumétrique	ml.min-1
Q _{e,cal} :	Quantité de polluant calculée d'après le modèle de Thomas	mg.g-1
r :	Rapport massique	
R :	Rendement d'élimination	%
t _{total} :	Temps total	h
T° :	Température	°C
t _p :	Temps de percée	h
t _s :	Temps de saturation	h
v :	Vitesse d'alimentation	m.h-1
V _{eff} :	Volume effectif	ml
X :	Quantité des billes séchées	g
λ _{max} :	Longueur d'onde au maximum d'absorption	nm

Liste des abréviations

CIME-Al : Complexe inorgano-montmorillonite ponté à l'aluminium encapsulé par l'alginate

G : Monomères guluroniques

M : Monomères mannuroniques

PCBA : polycations a base d'aluminium

