

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université SAAD DAHLEB de BLIDA



Faculté des Sciences de technologie

Département de Chimie Industrielle

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master en
Chimie Industrielle

Option : Procédée de traitement des effluents et protection de
l'environnement

Application des modèles mathématiques à la
modélisation de l'adsorption en système continu de
vert malachite sur un support adsorbant granulé à
base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium
et d'alginate.

Réalisé par :

M.^{lle} . OUHEMNA FAYZA

Dirigé par :

Dr. MOULOUD LAZHAR

Promotion: 2012 – 2013

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة تكمن في نمذجة منحنيات الإنعطاف المحصل عليها من الامتزاز للأخضر الملا كيت و ذلك بإستعمال مميزات جديدة على شكل كبسولات هلامية المجففة مكونة من خليط المنتموريلونيت المعمدة بالألمنيوم والألجينات الصوديوم و ذلك بتأثير مختلف معايير العملية مثل التركيز الأولي، التدفق الحجمي وارتفاع السرير ثابتة و ذلك بتطبيق النماذج الرياضية التالية :

Bohart و Adams, Wolborska, (BDST) , Clark , و Yoon-Nelson.

هذه النماذج تسمح لنا للتعبير عن مختلف المعلمات السيطرة على أداء نظام الامتزاز الحيوي. وقد أظهرت النتائج أن جميع النماذج تم العثور عليها مناسبة لوصف كله أو جزء محدد من السلوك الديناميكي للعمود فيما يتعلق التدفق الحجمي ، وتركيز الأولي وارتفاع السرير.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز ؛ كبسولات ؛ أخضر الملا كيت ؛ الامتزاز الديناميكي ؛ المنتموريلونيت ؛ الألجينات الصوديوم ؛ نمذجة .

Résumé :

L'objectif principal de cette étude, réside dans la modélisation des courbes de percée obtenues lors de l'adsorption du vert malachite par CIMEG-Al sur colonne à lit fixe en fonction de divers paramètres opératoires tels que la concentration initiale, le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe, en appliquant les modèles mathématiques à savoir : le modèle de Bohart et Adams, Wolborska, Bed Depth Service Time (BDST), Clark et Yoon-Nelson. Ces modèles, nous permettront d'exprimer les différents paramètres contrôlant les performances de l'adsorption en régime dynamique. Les résultats obtenus ont montrées que tous les modèles ont été jugés aptes à décrire l'ensemble ou d'une partie déterminée du comportement dynamique de la colonne en ce qui concerne le débit d'alimentation, la concentration du colorant et la hauteur de lit.

Les mots clés : adsorption sur colonne à lit fixe, vert malachite, argile pontée, alginate, modélisation, modèles mathématiques, encapsulation.

Abstract :

The main objective of this study, concerns the modeling of breakthrough curves obtained in the adsorption column of malachite green into CIMES-Al in fixed bed according to various operating parameters such as the initial concentration, the feed rate and the height fixed bed, applying mathematical models namely: the model of Bohart and Adams, Wolborska, Bed Depth Service Time, Clark and Yoon-Nelson. These models allow us to express the different parameters controlling the performance of the dynamic adsorption system. The results have shown that all models were found suitable for describing the whole or a definite part of the dynamic behavior of the column with respect to flow rate, inlet dye concentration and height fixed bed.

Key words: adsorption column, malachite green, pillared clays, alginate, modeling, mathematic models and encapsulation.

Remerciements

Au terme de ce travail

*Je remercie *ALLAH* 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 lezhari pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Et je tien à remercier vivement tous les enseignants du département \$

Chimie industrielle et tous mes camarades et amies de master PTEPE.

Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire ;

Dédicaces

Ce travail modeste est dédié :

À ma chère mère ;

À la mémoire de mon père ;

À tous mes proches de la famille Ouhemna, et plus particulièrement, ma soeurs et mes

frères tout à son nom et sans oublier les familles Bouderbala,

À tous mes chers amis et mes collègues de l'Université de

Blida;

Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire ;

Fayza .

Résumé

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	3
I.1. Les alginates	4
I.1.1. Généralités.....	4
I.1.2. Structure et composition chimique de l'alginate.....	4
I.1.3. Mécanisme de gélification	5
I.2. Encapsulation	7
I.3. Technique de gélification	7
I.3.1. Gélification externe ou par diffusion.....	7
I.3.2. Gélification interne	8
I.3.3. Gélification par refroidissement.....	8
I.4. Applications dans le traitement des eaux.....	8
I.5. Structure et modification des argiles.....	10
I.5.1. Description des argiles.....	10
I.5.1.1. Définition des argiles.....	10
I.5.1.2. Structure des argiles.....	10
I.5.1.2.1. Structure de la montmorillonite.....	11
I.5.1.2.2. Structure de la kaolinite.....	12
I.5.2. Argiles modifiées.....	13
I.5.2.1. Intercalation et pontage.....	13
I.5.2.2. Activation.....	14
I.5.3. Utilisation des argiles pontées en adsorption.....	15
I.6. Adsorption dynamique	16
I.7. Modélisation de l'adsorption en système continu	18
I.7.1. Modèle d'adsorption de Adams-Bohart.....	18
I.7.2. Modèle d'adsorption de Wolborska.....	20
I.7.3. Modèle Bed Depth Service Time (BDST).....	20
I.7.4. Modèle de Clark.....	21
I.7.5. Modèle de Yoon et Nelson.....	24

Chapitre II : Techniques expérimentales et matériel	26
II.1. Préparation des adsorbants.....	27
II.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano-montmorillonites.....	27
II.1.1.1. Purification de la bentonite	27
II.1.1.2. Préparation de la solution pontante	27
II.1.1.3. Intercalation de la montmorillonite	27
II.1.2. Protocole expérimentale de préparation des graines à base des complexes inorgano- montmorillonite et d'alginate (CIMEG-Al).....	28
II.2. Application à l'adsorption dynamique sur lit fixe.....	28
II.2.1 Choix du polluant organique.....	29
II.2.2 Méthode de dosage	29
II.2.3. Isotherme d'adsorption en système discontinu	31
II.2.4. Protocole expérimental d'adsorption en système continu.....	32
II.2.5. Influence des conditions opératoires.....	33
II.2.5.1. Influence de la vitesse d'alimentation.....	33
II.2.5.2. Influence de la hauteur du lit.....	34
II.2.5.3. Influence de la concentration initiale.....	34
 Chapitre III : Résultats et discussion	35
III.1. Résultats de la préparation des graines (CIMEG-Al).....	36
III.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption.....	36
III.3. Adsorption en système continu du vert malachite par CIMEG-Al.....	38
III.3.1. Courbes de percée	38
III.3.1.1. Influence de la hauteur du lit	38
III.3.1.2. Influence de la concentration initiale	40
III.3.1.3. Influence de la vitesse d'alimentation	41
III.4. Application des modèles mathématiques à l'adsorption du vert malachite sur CIMEG-Al en système continu.....	42
III.4.1. Modèle de Bohart-Adams.....	42
III.4.2. Modèle de Wolborska.....	45
III.4.3. Modèle de BDST « Bed Depth Service Time ».....	49
III.4.4. Modèle de Clark.....	50
III.4.5. Modèle de Yoon-Nelson.....	53

Conclusion56

Référence

Annexes

Liste des figures

Figure I.1:	Schémas montrant certains types d'algues	4
Figure I.2	Caractéristiques structurales des alginates.....	5
Figure I.3:	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+}).....	6
Figure I.4:	schéma de principe de l'encapsulation des particules solides	7
Figure I.5:	Structure de la montmorillonite	12
Figure I.6:	Structure de la kaolinite	13
Figure I.7:	Méthode de préparation des complexes inorgano-argileux.....	14
Figure I.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).....	17
Figure II.1:	Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.....	28
Figure II.2:	Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite.....	30
Figure II.3:	Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 618$ nm.....	31
Figure II.4 :	Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe de la colorante basique verte malachite par les billes gélifiées séchée (CIMES-Al).	33
Figure III.1:	Photographie numériques des billes gélifiées séchées (CIMES-Al) (à gauche) : avant adsorption ; (à droite): après adsorption	36
Figure III.2:	Isotherme d'adsorption du vert malachite sur le support adsorbant (CIMES-Al), $T = 22^\circ C$, $pH = 6,3$ et $C_0 = 10$ mg /L.....	37
Figure III.3:	Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du vert malachite en réacteur continu par CIMES-Al. $C_0 = 10$ mg/L ; $v = 0.18$ m/h.....	39
Figure III.4:	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur CIMES-Al. $Z = 3$ cm ; $v = 0.18$ m/h.....	40
Figure III.5:	Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur CIMES-Al. $Z = 1,5$ cm ; $C_0 = 10$ mg/L...	41
Figure III.6:	Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de différentes conditions opératoires utilisées à l'aide du modèle de Bohart-Adams (A): influence de Z ; (B) : influence de C_0 ; (C) : influence dev.....	44

Figure III.7:	Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de différentes conditions opératoires utilisées à l'aide du modèle de Wolborska.(A): influence de Z ; (B) : influence de C_0 ; (C) : influence de v	47
Figure III.8:	Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit « modèle de BDST ».....	49
Figure III.9:	Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par CIMES-Al pour différentes conditions opératoires à l'aide du modèle de Clark. (A) : Influence Z ; (B) : Influence C_0 ; (C) : Influence de v	51
Figure III.10:	Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par CIMES-Al pour différentes conditions opératoires à l'aide du modèle de Yoon-Nelson. (A) : Influence Z ; (B) : Influence C_0 ; (C) : Influence de v	54

Liste tableaux

Tableau II.1:	Caractéristiques des colorants utilisés.....	29
Tableau II.2	Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption de colorant.....	32
Tableau II.3:	Conditions opératoires utilisées.....	34
Tableau III.1:	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	37
Tableau III.2:	Paramètres des données expérimentales d'adsorption de vert malachite par CIME-AI sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, vitesses d'alimentation et concentration initiale de vert malachite.....	39
Tableau III.3:	Paramètres du modèle de bohart-Adams appliqué à l'adsorption du (VM) sur CIMES-AI à différentes conditions opératoires.....	45
Tableau III.4:	Paramètres du modèle de Wolborska appliqué à l'adsorption du (VM) sur CIMES-AI à différentes conditions opératoires.....	48
Tableau III.5:	Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du vert malachite sur CIMES-AI.....	49
Tableau III.6:	Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du colorant sur (CIMES-AI) aux différentes conditions opératoires utilisées.....	52
Tableau III.7:	Paramètres du modèle de Yoon et Nelson appliqué à l'adsorption du VM sur à différentes conditions opératoires.....	55

Introduction

Le développement des procédés de filtration sur différents matériaux poreux telle que le charbon actif, les argiles modifiées, les zéolithes, les déchets (d'agriculture, pharmaceutiques....) dans le domaine de traitement des eaux usées et potables ainsi que l'optimisation des performances de ces matériaux ont conduit, durant cette dernière dessinée, à la réalisation d'un grand nombre de travaux visant à mieux comprendre sur le plan fondamental les mécanismes et les facteurs qui déterminent l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur différents matériaux.

C'est dans cette optique que de nombreux modèles mathématiques ont été développés pour la conception des unités de filtration et pour la description ou la prédiction des performances des matériaux poreux. Ces modèles incluent: des paramètres thermodynamiques: isothermes d'équilibre d'adsorption et cinétiques (coefficient de transfert et de diffusion, hauteur de lit d'adsorbant, vitesse d'alimentation.....). D'une façon générale, l'estimation de ces paramètres ainsi le contrôle de la validité d'un modèle d'adsorption nécessite des expériences en système discontinu et continu.

L'objectif principale de ce présent travail, concerne la modélisation des courbes de percée obtenues lors de l'adsorption d'un colorant (vert malachite) par un support adsorbant granulé à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate (CIMEG-Al) sur colonne à lit fixe, en appliquant les modèles mathématiques à savoir : le modèle de Bohart et Adams, Wolborska, Bed Depth Service Time (BDST), Clark et Yoon-Nelson.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des alginates, des différents procédés d'encapsulations, argiles pontée et la modélisation mathématique à l'adsorption dynamique sur lit fixe.

- ✓ Le deuxième chapitre sont présentées :
 - La préparation de l'argile pontée à l'aluminium
 - La préparation du support adsorbant granulé à base de mélange d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate.
 - Les protocoles expérimentales d'adsorption de vert malachite par le support adsorbant granulé en système fermé ainsi qu'en système continu.

- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de l'application et la validité des modèles mathématiques aux données expérimentaux de l'adsorption du vert malachite par le support adsorbant granulé.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQU

I.1 Les alginates

I.1.1 Généralités

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algues brunes ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford a la fin du XIX^{ème} siècle [1]. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine».

L'alginate est présent dans la matrice de la paroi cellulaire [2]. Il est produit dans toutes les algues brunes [3] rencontrées principalement dans *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, ainsi que *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, et *Turbinaria*.

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.

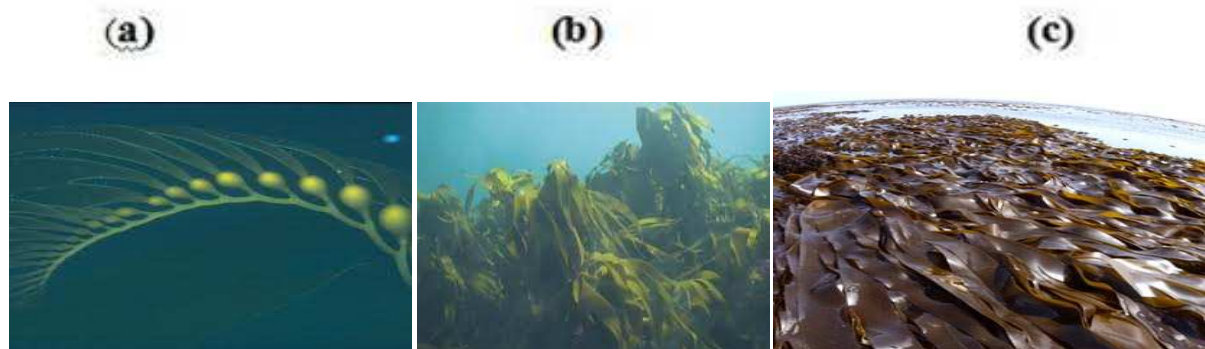


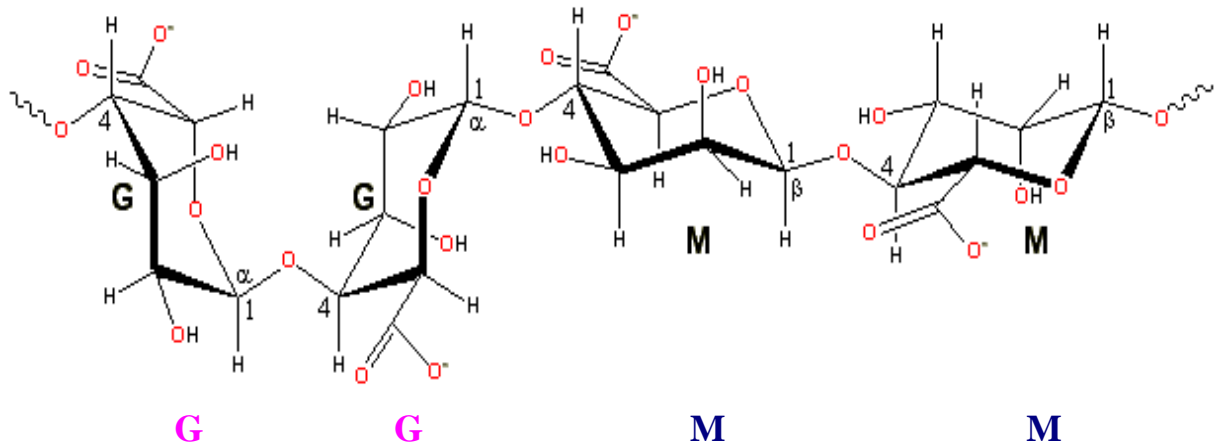
Figure I.1 : Schémas montrant certains types d'algues : De gauche à droite : *Macrocystis pyrifera* (a), *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitaria* (c). (Illustrations : sites internet oceanlight, lebrusc, sb-roscoff)

I.1.2. Structure et composition chimique de l'alginate

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 ManA appelée bloc M, une fraction riche en GulA appelée G et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure I.2).

(a)



(b) **MMMM GMGGGGMGM GGGGGGMMGMGMGM**

Figure I.2 : Caractéristiques structurales des alginate selon :

- (a) : Chaîne de conformation
- (b) : Distribution des blocs

I.1.3 Mécanisme de gélification

Les propriétés de gélification des alginate 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 alginate, 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. I.3) 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'alginate 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.

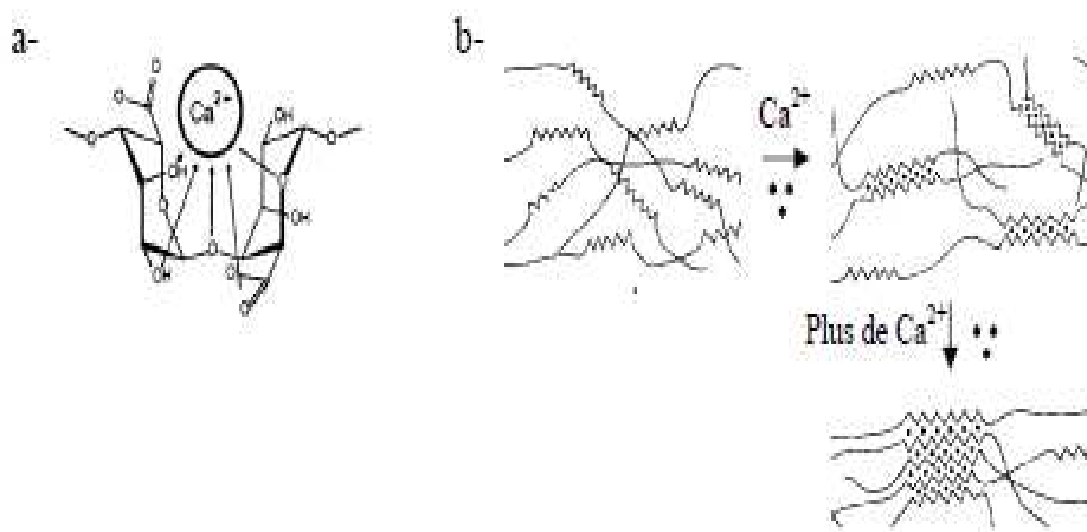


Figure I.3 : Représentation schématique de la formation d'egg-box. a) site de liaison des ions Ca^{2+} dans les monomères guluroniques (G). b) formation des « egg-boxes » au niveau des monomères guluroniques (G) en présence des ions calcium (Ca^{2+}).

I.2. Encapsulation

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 I.4) [6].

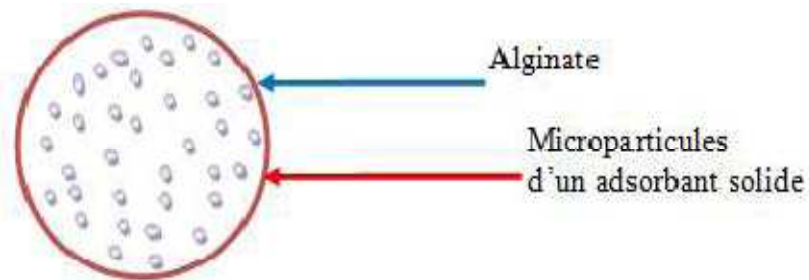


Figure I.4: schéma de principe de l'encapsulation des particules solides

I.3. Techniques de gélification

On distingue en fait trois techniques de gélification :

I.3.1. 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 immobilisante, 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 [7].

L'inconvénient de cette méthode est le 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.

I.3.2. 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 [8].

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.

I.3.3. 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 [9].

I.4. Applications dans le traitement des eaux

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, Ely et al, [10], ont préparés des billes séchées et humides à base d'alginate et de montmorillonite, qu'ils ont utilisés dans l'adsorption du nitro-phénol et du cuivre en réacteur discontinu. 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.

Les travaux menés par Mouloud Lezeharil, [11], relatifs à la préparation des billes humides à base d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate de sodium. Ils ont montré qu'il était possible d'utiliser ces supports adsorbants dans l'adsorption en réacteur discontinu 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.

Pour leur part, Gurusamy Annadurai et al. [12] ont effectué des tests d'adsorption en réacteur discontinu 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 avérés efficaces.

En adsorption dynamique, Cheknane. [13] ont granulé des argiles pontées à l'aluminium et insérées par tensio actif en poudre (COIMP-Al) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans leur préparation, ils ont utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption, en discontinu puis en continu, du jaune basique 28.

C'est ainsi que, lezehari. [14] ont étudié l'adsorption du pentachlorophenol en système continu sur des billes gélifiées à base des argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIMP-Al et/ou CIMP-Al).

L'influence des paramètres notamment, la concentration initiale de la solution, la hauteur du lit fixe et le débit d'alimentation sur les courbes de percées ont été examinés.

Globalement, la modélisation mathématique des courbes de percées par emploi de trois modèles (Modèle de Thomas, Worsbolska et celui de (BDST) ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales.

De leur côté, Houari, [15] se sont focalisés à préparer un géo-matériau à base de montmorillonite, charbon actif et de ciment, pour l'utiliser dans l'adsorption des composés organiques ionisables et le xylène en système continu. Les courbes de percées ont été analysées et modélisées par emploi des modèles de Clark et Bohart-Adams en fonction des conditions opératoires utilisées (hauteur de lit, concentration initiale et vitesse d'alimentation).

I.5. Structure et modification des argiles

I.5.1. Description des argiles

I.5.1.1. 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 [16]. 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 leur 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 [17].

I.5.1.2. 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 [18,19]

- 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.

I.5.1.2.1. 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 $[\text{Si}_4\text{Al}^{13+} (2-x)\text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium (Figure I.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.

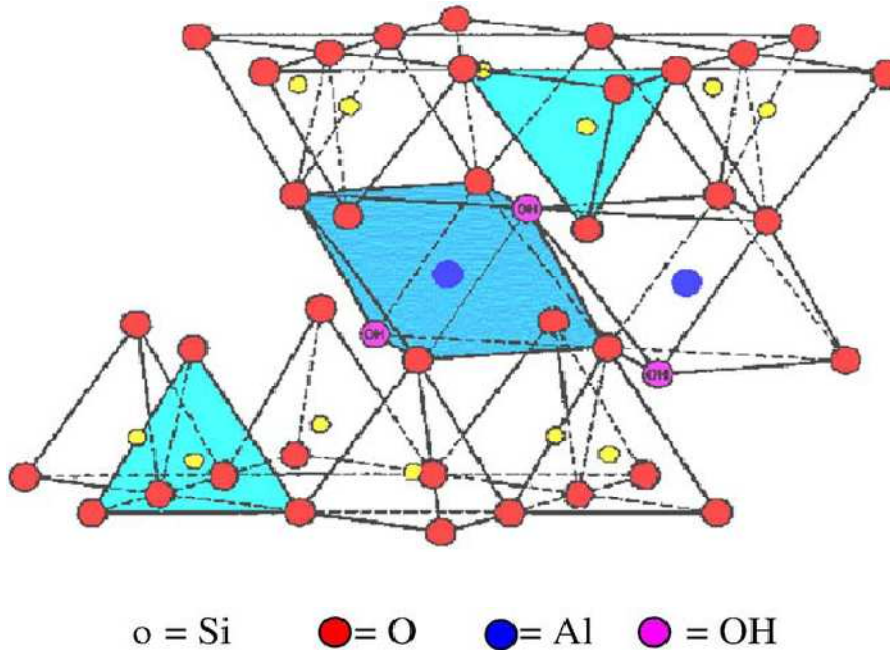


Figure I.5 : Structure de la montmorillonite [21]

I.5.1.2.2. 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 I.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 arêtes 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 [22].

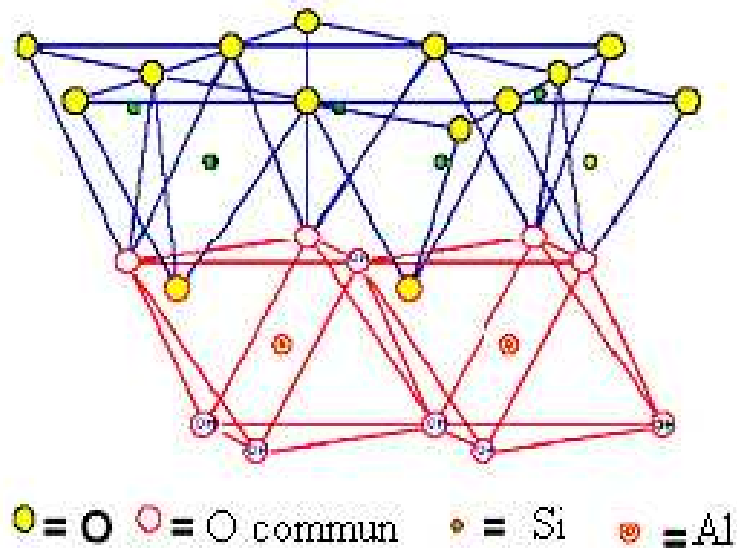


Figure I.6: Structure de la kaolinite [21]

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.

I.5.2. 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 [21]

I.5.2.1. 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 [23-24].

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).

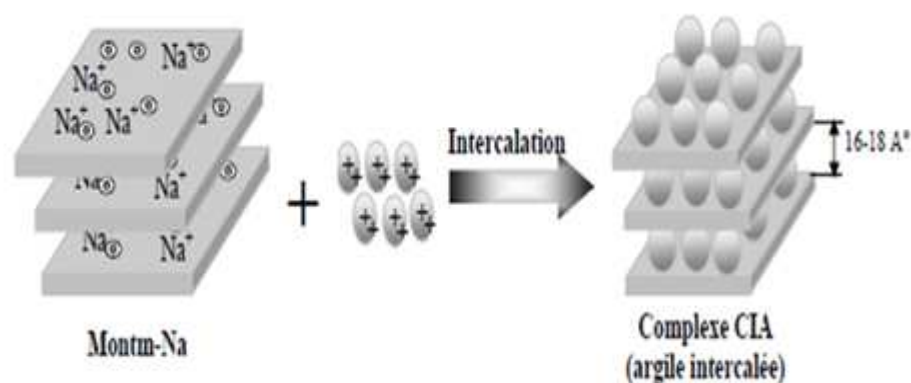


Figure I.7. Méthode de préparation des complexes inorgano-argileux [25].

I.5.2.2. 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 [26,27].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [28] 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.

I.5.3. Utilisation des argiles pontées 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 colorées

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Vinod et al. [29] ont étudié l'adsorption de trois colorants basiques (bleu de méthylène, crystal violet et rhodamine B) sur des acides humiques immobilisés dans l'argile pontée (HA-PILC) en réacteur discontinu. Les résultats obtenus ont montré que la matrice HA-PILC s'est avérée très efficace en comparaison avec celle PILC et que le processus d'adsorption est fonction du pH. .

De leur côté, Boubarka et ces collaborateurs [30], ont orienté leurs travaux essentiellement vers l'adsorption en réacteur discontinu de colorant acide (Supranol Yellow 4GL) sur une bentonite naturelle algérienne intercalée par des polycations d'aluminium et insérée par des molécules tensioactives neutres. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats en milieu acide qu'ils ont attribué au caractère hydrophile des matrices préparées.

Liang-guo Yan et ses collaborateurs en 2008 [31] 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 OH/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 ces coéquipiers, [32] 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 étudiées notamment : le pH de la solution, le temps de contact sur l'adsorption du cadmium.

Les résultats ont montrées que : le temps d'équilibre adsorbant adsorbat 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.

Yan et al, en 2008, [33] 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 étudié. Les résultats obtenus ont montré une grande affinité de la matrice (montm - Al_{13} -Activée) vis-à-vis des ions Cd^{2+} .

I.6. 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.

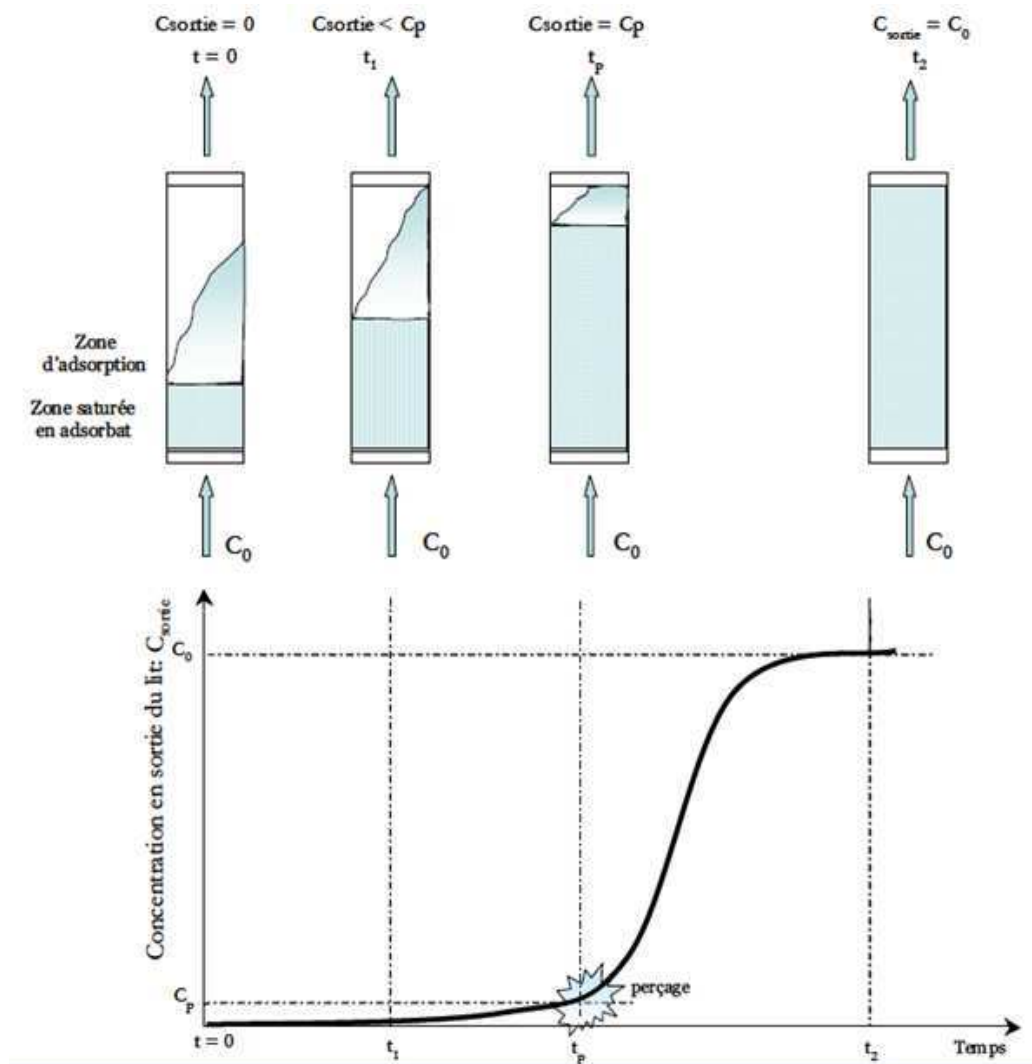


Figure I.8 : Courbe de perçage pour un lit fixe ; Sortie - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage)

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

La quantité adsorbée totale de colorant dans la colonne pour une concentration et débit d'alimentation donnés, est calculé à partir de l'équation suivante :

$$m_{\text{total}} = \frac{Q_v}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ads}} \cdot dt \quad (\text{I.1})$$

La capacité adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{m_{\text{total}}}{X} \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{I.2})$$

La quantité totale de colorant envoyé dans la colonne par gramme d'adsorbant est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{\text{total}} = \frac{C_0 \cdot Q_v \cdot t_{\text{total}}}{1000 \cdot X} \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{I.3})$$

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

$$\mathfrak{R}\% = \frac{Q_e}{Q_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{I.4})$$

Où :

X : masse d'adsorbant en (g).

Q_v : débit volumique (ml/mn).

1.7. Modélisation de l'adsorption en système continu

1.7.1 Modèle d'Adams – Bohart

Pour rendre compte de l'adsorption en régime dynamique de certaines molécules organiques sur du charbon actif, Bohart et Adams [34], établissent des équations en supposant que l'on a une courbe de percée d'adsorption symétrique, c'est-à-dire que l'équilibre est réalisé sur chaque grain d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle d'adsorbant en fonction du temps $\partial q/\partial t$ est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption.

$$(\partial q/\partial t) = -kqC \quad (\text{I.5})$$

La concentration du soluté dans le liquide à une distance x du filtre diminue selon :

$$(\partial C / \partial Z) = -\frac{k}{v} q c \quad (I.6)$$

La résolution de ce système d'équations différentielles conduit à l'équation de Bohart et Adams suivante :

$$\ln \left(\frac{C N_0}{q C_0} \right) = k C_0 t - k N_0 \frac{Z}{v} \quad (I.7)$$

Cette dernière équation n'est pas utilisable directement du fait du terme q (capacité d'adsorption résiduelle de l'adsorbant) qui n'est pas connu. Au début de la courbe de percée lorsque $0 < C \ll C_0$, on peut considérer que $q = N_0$ d'où on a :

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k C_0 t - k N_0 \frac{Z}{v} \quad (I.8)$$

Où :

K_{AB} : constant cinétique (L/mg.h)

C_0 : concentration initial (mg/l)

C : concentration résiduelle (mg/l)

V_0 : vitesse linéaire (mg/h)

Z : hauteur du lit (m)

N_0 : capacité d'adsorption dynamique (mg/L)

Les paramètres de l'équation de Bohart et Adams tels que la capacité d'adsorption dynamique (N_0) et la constant de vitesse (K_{AB}) sont déterminés expérimentalement, en traçant le graphe $\ln (C/C_0)$ en fonction du temps.

1.7.2 Modèle d'adsorption de Wolborska

Le modèle Wolborska [35], 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:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a}{v} Z \quad (\text{I.9})$$

$$\beta_a = \frac{v^2}{2D_L} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D_L C N_0}{v^2}} - 1 \right) \quad (\text{I.10})$$

$$v = \frac{v C_0}{C_0 + N_0} \quad (\text{I.11})$$

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 v_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h et Z : la hauteur de lit en (m).

1.7.3. 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**, [34] pour l'adsorption du chlore et du chlorure d'hydrogène sur le carbone.

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) = \ln \left(\exp \left(\frac{kNZ}{v} - 1 \right) - kC_0 t \right) \quad (\text{I.12})$$

Généralement $e^{\frac{kNZ}{v}} \gg 1$:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \left(kN_0 \frac{Z}{v} \right) - kC_0 t \quad (\text{I.13})$$

d'où

$$t = \frac{N_0}{C_0 v} \left(Z - \frac{v}{kN_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \right) \quad (\text{I.14})$$

en posant Z_0 (équation (I.15)) et t_b le temps de fuite du filtre pour une concentration déterminée C_b , on a:

$$Z_0 = \frac{v}{kN_0} \ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \quad (\text{I.15})$$

et

$$t_b = \frac{N_0}{C_0 v} (Z - Z_0) \quad (\text{I.16})$$

Cette relation est utilisée par Hutchins [36], et Dole et Klotz [37], sous le nom de « Bed Depth Service Time » BDST [38],

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_{BDST} la constante de vitesse d'adsorption, N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit en (mg/L) et v_0 la vitesse linéaire d'alimentation en m/h et Z_0 représente la zone d'adsorption (m).

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_{BDST}) pour différentes conditions opératoires

I.7.4. Modèle de Clark

Un autre type de model [39], permet une bonne représentation des courbes de percées, même hors équilibre, tout en nécessitant la connaissance du paramètre nF de l'isotherme d'équilibre statique de Freundlich.

D'après l'auteur, ce modèle permet de représenter toutes les courbes de fuite et ceci quel que soit le nombre de solutés présents dans l'effluent. Par ailleurs, lorsqu'il existe une adsorption lente, le modèle de Clark linéarité permet de reconstituer la courbe représentant l'adsorption pure et, par différence, il est possible d'obtenir la partie qui représente la saturation de l'adsorbant. L'étude de l'évolution des coefficients A et r avec la nature et le nombre de solutés devrait apporter une meilleure compréhension des phénomènes de compétitions de l'adsorption en régime dynamique.

Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre K_F et n_F .

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{k_T}{v} - (C - C_e) \quad (\text{I.17})$$

On a :

$$qe = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Relation de Freundlich}) \quad (\text{I.18})$$

Les relations (I.14) et (I.15) conduisent à :

$$\frac{dC}{C - (1/k_F)^{n_F} q^{n_F}} = \frac{k_T}{v} \quad (\text{I.19})$$

La vitesse de migration du front s'écrit : $v = dx/dt$, l'équation (I.11) devient :

$$\frac{dC}{C - (1/k_F)^{n_F} (v/L)^{n_F} C^{n_F}} = \frac{k_T}{v} v dt \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$(L/u) = (C/qe)$ qui provient du bilan massique sur l'ensemble de la colonne

L'intégration conduit à :

$$C^{n-1} = \frac{1/K}{1 + \left(\frac{1}{KC_b^{n-1}} \right) e^{rb} e^{-rt}} \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$$r = \frac{K_T}{u} \text{ et } K = \left(\frac{1}{K_F} \right)^n \left(\frac{u}{L} \right)^n \quad (\text{I.22})$$

Or, quand $t \rightarrow \infty$, $\lim C^{n-1} = 1/K = C_0^{n-1}$

On en déduit que :

$$C = \left[\frac{C_0^{n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$$A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) e^{rb} \quad (\text{I.24})$$

Les paramètres K_F et nF de l'équation de Freundlich sont déterminés séparément par des mesures d'adsorption à l'équilibre en « batch ». La détermination des paramètres r et A de l'équation peut être effectuée par une régression non-linéaire (Origine Graph v.7.5). Après ajustement des valeurs de r et A les courbes de percée $C = f(t)$ peuvent être retracées. Pour une utilisation plus simple, nous avons essayé de déterminer A et r en linéarisation l'équation (I.25). En portant les deux termes à la puissance $n - 1$, cette expression devient :

$$C^{n-1} = \left(\frac{C_0^{n-1}}{1 + Ae^{-rt}} \right) \quad (\text{I.25})$$

D'où :

$$AC^{n-1}e^{-rt} = C_0^{-rt} - C^{n-1} \text{ et } Ae^{-rt} = \frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}} \quad (\text{I.26})$$

qui, sous forme logarithmique devient :

$$\ln A - rt = \ln \left(\frac{C_0^{n-1} - C^{n-1}}{C^{n-1}} \right) \quad (\text{I.27})$$

Ou bien :

$$\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - rt \quad (\text{I.28})$$

En portant : $\ln \left[\left(\frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 \right]$ en fonction du temps, on peut déterminer r et $\ln A$ à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

I.7.5. Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont établi en [40], un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse suivant: la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbant sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant.

L'équation du modèle de Yoon et Nelson a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN}) \quad (\text{I.29})$$

Où

τ : (heures) : représente le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve à la sortie de la colonne.

K_{YN} (heures⁻¹): Constante de Yoon et Nelson

t: Temps (heures)

Le calcul des courbes de perçages théoriques nécessite la détermination de K_{YN} et τ

Pour le soluté à adsorber. Ces valeurs peuvent être déterminées expérimentalement, En

Portant: $\ln\left(\frac{C}{C_0-C}\right)$ en fonction du temps, on peut déterminer K_{YN} et τ à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
MATERIEL

II.1. Préparation des adsorbants

II.1.1. Procédure de préparation des complexes inorgano- montmorillonite (CIM-AI)

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). Pour préparer les complexe inorgano-montmorillonite en poudre (CIMP), nous avons effectué les opérations suivantes :

II.1.1.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite permet de la débarrasser des phases cristallines qui l'accompagne (tel que le quartz, le feldspath, la calcite...etc.), de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par le sodium, et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de tailles inférieures à 2 μm . Celles-ci correspondent à la montmorillonite homoinique sodique que nous symboliserons dans la suite par: CIMP.

II.1.1.2. Préparation de la solution pontant

La préparation de solution intercalante à base d'aluminium (PCBA), fournit des polycations hydroaluminiques $\text{Al}_x(\text{OH})_y$, est réalisée selon des conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [41] .

- ✓ Rapport molaire : $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 1,8$
- ✓ Concentration finale en Al = 0,1M
- ✓ Concentration de NaOH = 0,225M
- ✓ Concentration de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{M}$
- ✓ Temps de vieillissement de la solution = 48 heures.

II.1.1.3. Intercalation de la montmorillonite

La préparation de cette matrice appelée complexe inorgano-montmorillonite et désignée par CIM est basée sur un phénomène d'échange cationique directe entre les cations Na^+ présents dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite purifiée et les polycations d'aluminium selon les conditions opératoires suivantes déjà optimisées antérieurement [41]

- ✓ Concentration de la suspension de montm-Na : 0,5% (m/m)
- ✓ Rapport molaire ([Al]/montm-Na) = 4 mmoles/g
- ✓ Rapport molaire ([Fe]/montm-Na) = 5 mmoles/g

Nous désignerons par CIMP la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium.

II.1.2. Protocole expérimentale de préparation de support adsorbant à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate (CIMEG-Al)

Une solution d'alginate à 1,5 % (m/v) est préparée par dissolution d'une masse de 1,5g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.

Une quantité d'argile pontée à l'aluminium (1,5g) est ensuite ajoutée à la solution d'alginate. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'une agitation magnétique pendant une durée de deux heures. A l'aide d'une pompe péristaltique, la suspension finale est versée goutte à goutte, sur une solution de chlorure de calcium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 200 mL soumise à une agitation magnétique faible (Figure II.1) [42]

Les billes ainsi obtenues sont gélifiées et laissées au repos dans le bain de calcium pendant au moins 24 heures au delà duquel elles sont filtrées sur un Büchner puis rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure de calcium encore présent à leurs surfaces.

Après lavage, les billes gélifiées sont séchées à l'étuve (105 °C) pour obtenir un support adsorbant sous forme des grains. Ces derniers sont symbolisés par **CIMEG-Al**.

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la Figure II.1 ci-dessous.



Figure. II.1 : Schéma du dispositif expérimental illustrant la préparation des billes gélifiées.

Où : (A) représente le mélange d'argile pontée/alginat et (B) la solution de CaCl_2 (0.1 M).

II.2. Application à l'adsorption dynamique sur lit fixe

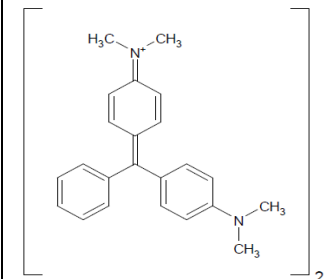
II.2.1. Choix du polluant organique

Pour évaluer l'efficacité de support adsorbant, sous forme des grains à base de mélange d'argile pontée à l'aluminium et d'alginat dans le traitement des eaux usées, le colorant basique (Vert Malachite (VM)) a été choisis comme molécule modèle.

Les études ont été réalisées en régime continu en lit fixe. Le choix de ce colorant résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques du Vert Malachite (VM) ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Caractéristiques des colorants utilisés

Code	Structure moléculaire	λ_{max} (nm)	M g.mol ⁻¹	S (g/L)	pKa
Vert Malachite (VM)		618	420	7	12,5

II.2.2 Méthode de dosage

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 0,1 g.L⁻¹, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

Le colorant (vert malachite) est dosée par spectrophotomètre UV- visible (Spekol 11 ; Carl Zeiss Jena) à la longueur d'onde appropriée λ_{max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 400 et 800 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (618 nm) (Figure II.2).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

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 Vert Malachite (VM) (Figure II.3).

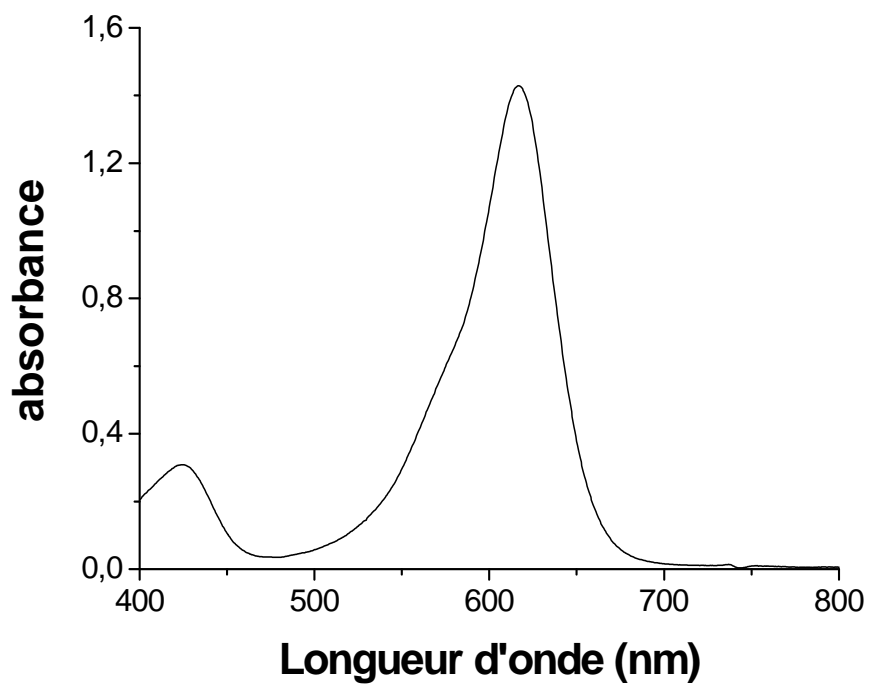


Figure II.2 : Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite

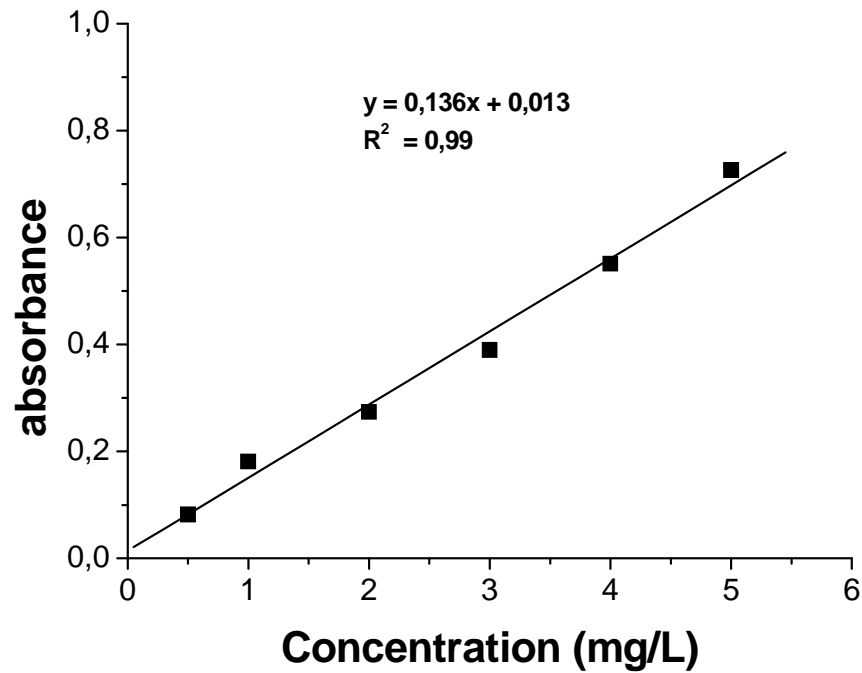


Figure II.3: Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$

II.2.3. Isotherme d'adsorption en système discontinu

Le principe expérimental de ce protocole consiste à placer une masse d'adsorbant (variant entre 0 à 280 mg) dans des flacons en verre contenant des volumes identiques de la solution du colorant de concentration initiale fixe. Ces flacons sont fermés hermétiquement et soumis à des vitesses d'oscillation de 200 coups par minute à la température ambiante à l'aide d'un secoueur mécanique de type (B.Braun.Meisangen AG, type : 850).

Après un temps de contact moyen de 24 h, les solutions sont filtrées et analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau II.2 suivant :

Tableau II.2: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption de colorant

C ₀ (mg/l)	10
T (°C)	22
pH	6
V (ml)	100
Masse (CIMEG-Al) (g)	[0 à 280 mg]
temps d'agitation (h)	24

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q_e = f(C_e)$$

II.2.4. Protocole expérimental d'adsorption en système continu

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe (Figure II.4) ont été effectuées dans des colonnes de laboratoire en verre de 1.4 cm de diamètre intérieur.

La procédure suivie a consisté à :

- Introduire dans la colonne une quantité de grains (CIMEG-Al) correspondant à la hauteur désirée.
- 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 traversé ensuite par une solution synthétique de colorant (VM) de concentration connue. Des échantillons sont recueillis périodiquement à la sortie de la colonne et sont analysés par UV-Visible à la longueur d'onde appropriée ($\lambda = 618$ nm). Nous avons utilisé le montage expérimental suivant, dont les différents éléments sont explicités sur la Figure (II.4).

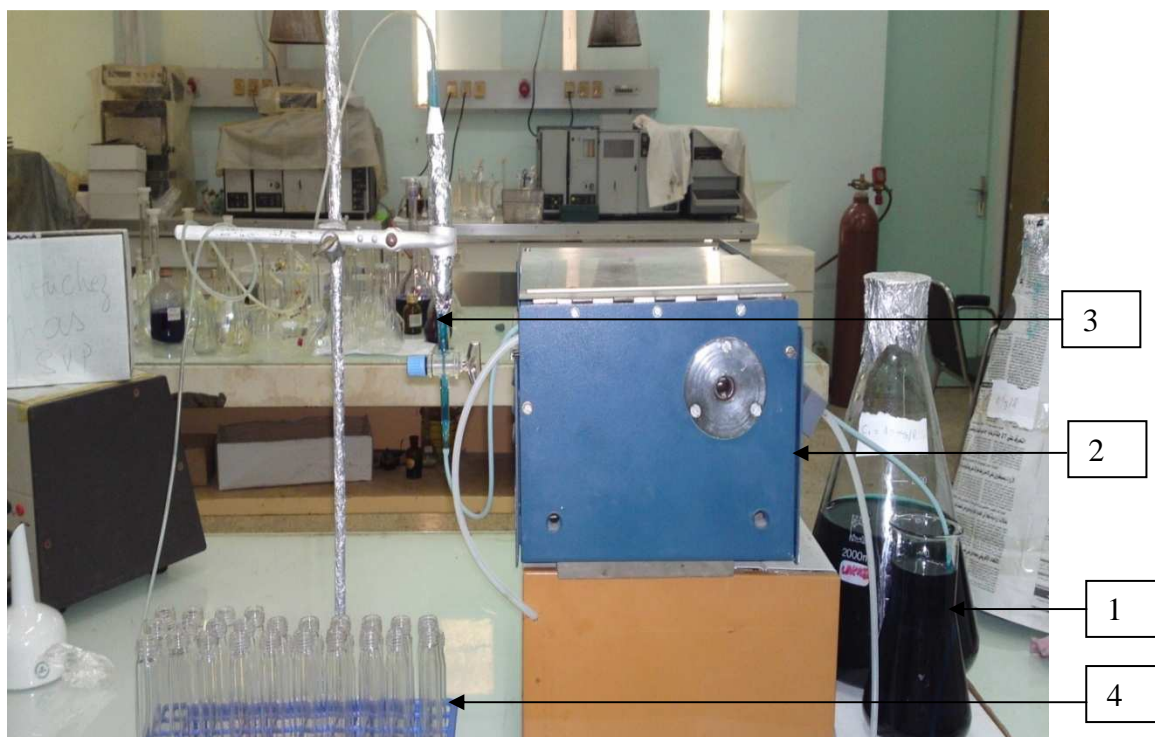


Figure II.4 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe du colorant basique vert malachite par les grains (CIMEG-Al).

Avec :

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Réservoir d'alimentation. | 3. Colonne en verre. |
| 2. Pompe péristaltique. | 4. Tubes récepteurs. |

L'étude en continue a été entreprise en utilisant la verte malachite 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.

II.2.5. Influence des conditions opératoires

II.2.5.1. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans cette étude en système continu, les grains (CIMEG-Al) sont initialement pesés en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (0.47 ; 0.99 et 2.97 ml.mn⁻¹) correspondant respectivement à des vitesses d'alimentation 0,18 ; 0.38 et 1,15 m.h⁻¹.

Les conditions opératoires utilisées sont résumé dans le Tableau II.3.

II.2.5.2. 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 (3, 5 et 7 cm) et en maintenant constante la vitesse d'alimentation.

Les conditions opératoires adoptées sont regroupé dans le Tableau II.3.

II.2.5.3. Influence de la concentration initiale

Pour cette expérience, nous avons utilisé trois concentrations initiales (10, 25 et 50 mg.L⁻¹), les conditions opératoires sont données dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Conditions opératoires utilisées.

Vitesse d'alimentation variable	Hauteur du lit variable	Concentration initiale variable
v = 0.18 m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C z = 3 cm m (CIMEG-Al) = 4,58g	Z=3cm v = 0.18 m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 4,58g	C ₀ = 10 mg/l v = 0.18m/h z = 3cm pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 4,58g
v = 0.38 m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C z = 3 cm m (CIMEG-Al) = 4,58g	Z = 5cm v = 0.18m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 7,49 g	C ₀ = 25 mg/l v = 0.18 m/h z = 3cm pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 4,58g
v = 1.15 m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C z = 3 cm m (CIMEG-Al) = 4,58g	Z = 7cm v = 0.18 m/h C ₀ = 10 mg/L pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 10,29g	C ₀ = 50 mg/l v = 0.18 m/h z = 3 cm pH = 6 T = 22 °C m (CIMEG-Al) = 4,58g

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Résultats de la préparation de support adsorbant granulé (CIMEG-AI)

Le résultat obtenu est présenté dans la Figure III.1. Cette dernière montre que le support adsorbant (CIMEG-AI) préparé est sous forme granulé de couleur jaunâtre.



Figure III.1 : Photographie numériques des graines (CIMEG-AI) (à gauche) : avant adsorption ; (à droite): après adsorption

III.2. Etablissement de l'isotherme d'adsorption

La Figure III.2 montre les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres par le modèle de Freundlich et Langmuir obtenue lors de l'adsorption du vert malachite sur le support adsorbant (CIMEG-AI). Les constantes caractérisant les modèles ont été déterminées et sont regroupées dans le Tableau III.1

L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

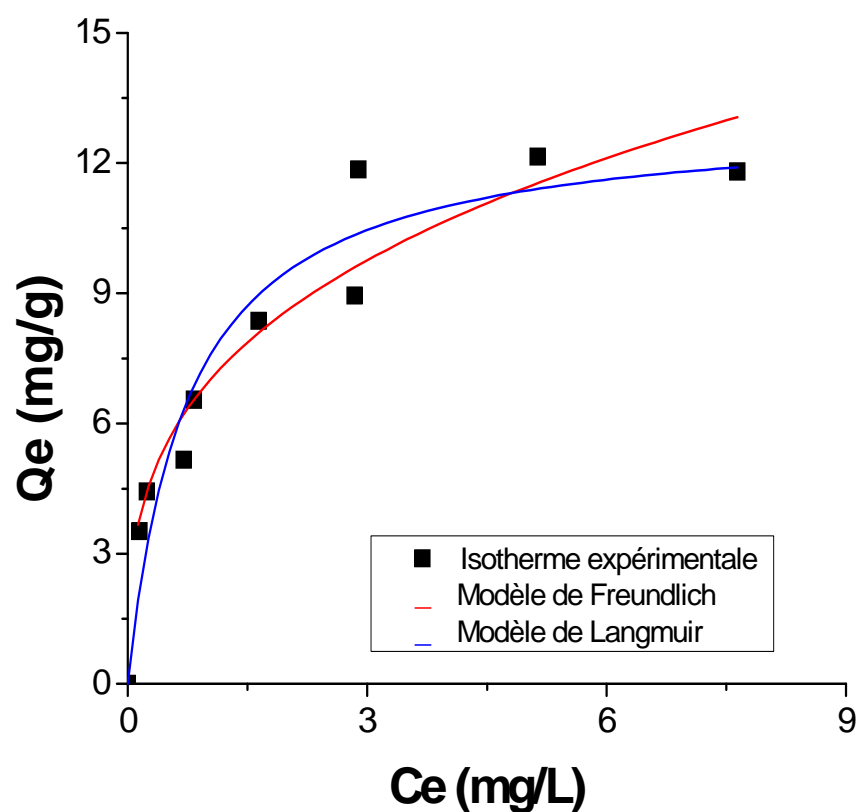


Figure III.2: Isotherme d'adsorption du vert malachite sur le support adsorbant (CIMEG-Al), T = 22°C, pH = 6,3 et C₀ = 10 mg /L.

Tableau III.1 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Support adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	b	R ²	K	1/n	R ²
CIMEG-Al	13,97	1,33	0,933	6,93	0,31	0,90

Au vu de ce Tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R² du modèle de Langmuir est supérieur a celui trouvé par Freundlich, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par modèle de Langmuir.

III.3. Adsorption en système continu du vert malachite par CIMEG-AI

III.3.1. Courbes de percée

Dans cette partie de notre étude nous établissons les courbes de percées ($C/C_0 = f(t)$) pour différentes conditions opératoires à savoir : la concentration initiale en polluant, la vitesse d'alimentation et la hauteur du lit afin d'évaluer les capacités d'adsorption de vert malachite par CIMEG-AI.

III.3.1.1. Influence de la hauteur du lit

Les courbes de percées (C/C_0 en fonction du temps et la hauteur) sont illustrées dans la Figure III.3. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau III.2.

L'examen de la courbe C/C_0 en fonction du temps a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'augmentation de la hauteur de lit conduit à des courbes retardées qui met plus de temps pour se saturer.
- ✓ Les courbes C/C_0 en fonction du temps ont permis la détermination du temps de percée ainsi que le temps de saturation. A titre d'exemple, pour une hauteur de 3cm, ils sont 21,27 et 114,53 respectivement.
- ✓ Le temps de saturation n'est obtenu qu'après 114, 53 heures de fonctionnement pour une concentration résiduelle de l'ordre de 0,05 mg/L et ceux-ci pour $Z = 3$ cm.
- ✓ De plus, la capacité d'adsorption de vert malachite sur CIMEG-AI augmente très légèrement avec l'augmentation de la hauteur de lit (Tableau.III.2). Ceci peut être expliqué par le fait que la hauteur du lit augmente on dispose de plus de sites d'adsorption, ce qui améliore le transfert soluté-adsorbant.

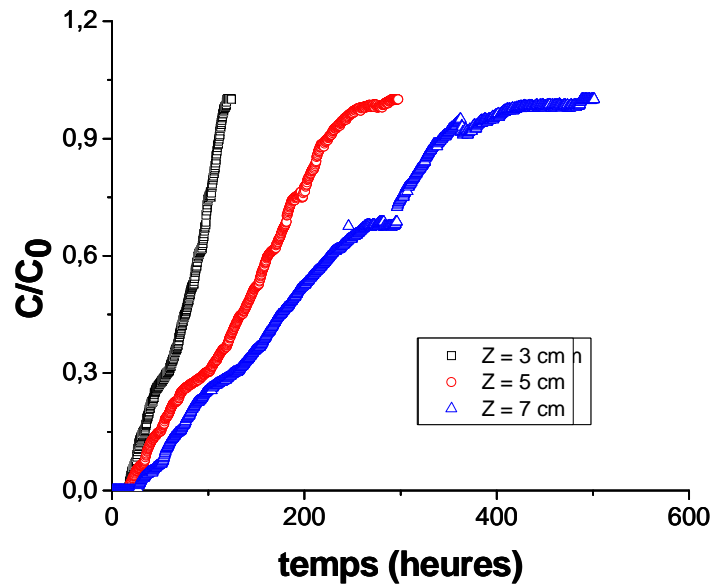


Figure III.3 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du vert malachite en réacteur continu par CIMEG-Al. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $v = 0.18 \text{ m/h}$.

Tableau.III.2 : Paramètres des données expérimentales d'adsorption de vert malachite par CIMEG-Al sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, vitesses d'alimentation et concentration initiale de vert malachite.

Z (cm)	v (m/h)	C_0 (mg/L)	t_p (h)	t_s (h)	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Q_{total} (mg/g)	R (%)
3	0,18	10	21,27	114,53	7,05	3,29	46,64
5	0,18	10	25,17	241,84	9,1	4,22	46,4
7	0,18	10	42,55	394,32	10,8	4,35	40,26
3	0,18	25	18,43	57,44	8,841	3,22	36,46
3	0,18	50	5,31	50,35	15,5	7,14	46,06
3	0,38	10	10,43	82,65	10,71	1,16	10,79
3	1,15	10	2,02	34,39	13,38	6,24	46,66

III.3.1.2. Influence de la concentration initiale

Les courbes de percées obtenues à différentes concentrations 10 ; 25 et 50 mg/L, sont montrées dans la Figure III.4. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau III.2.

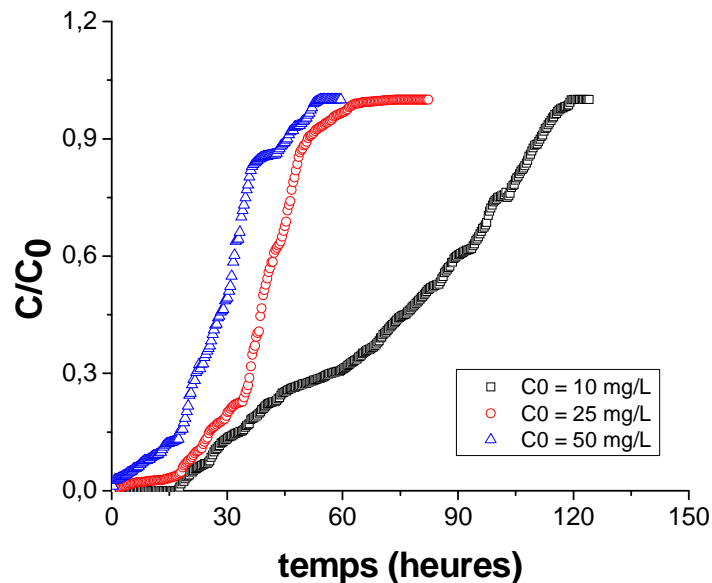


Figure III.4: Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur CIMEG-Al. $Z = 3$ cm et $v = 0.18$ m/h.

L'examen de la courbe C/C_0 en fonction du temps a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le temps requis pour la saturation est plus lent lorsque les concentrations en vert malachite sont plus faibles (Tableau.III.2).
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale de colorant de 10 à 50 mg/L entraînerait, un temps de percé plus court et une capacité d'adsorption à l'équilibre plus grande. Celle-ci augmente, en effet, de 3,29 à 7,14 mg/g.
- ✓ L'efficacité d'élimination totale montre quant à elle une tendance opposée puisqu'elle diminue de 46,64 à 36,46 % lorsque la concentration passe de 10 à 25 mg/L, exception

pour $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ le rendement augmente à 46,06%.

Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la concentration initiale qui amplifie la force d'entraînement associée au gradient de concentration.

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 colorant pour une concentration initiale de vert malachite plus élevée.

III.3.1.3. Influence de la vitesse d'alimentation

Les courbes de percées d'adsorption obtenues à différentes valeurs de vitesse d'alimentation (0,18 ; 0,38 et 1,15 m/h) sont montrées dans la Figure III.5 ci-dessous.

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 le Tableau III.2 présenté précédemment

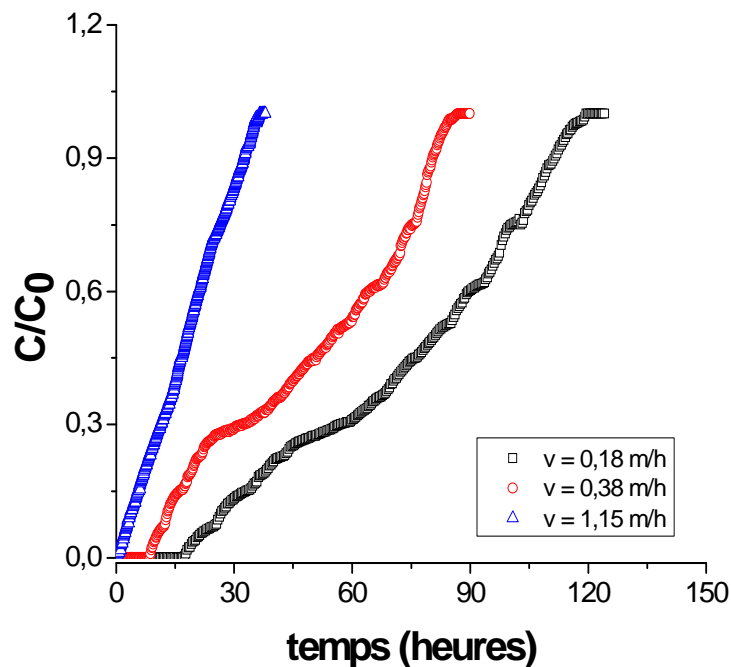


Figure III. 5 : Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur CIMEG-Al. $Z = 3 \text{ cm}$ et $C_0 = 10 \text{ mg/L}$

L'examen des résultats obtenus nous a conduits aux conclusions suivantes :

- ✓ Une augmentation de la vitesse d'alimentation entraînerait des temps de percée « t_p » et de saturation « t_s » plus courts (Tableau III.2.) et une importante pente des fronts de perçage.
- ✓ L'augmentation de la vitesse d'alimentation de 0,18 à 0,38 m/h entraînerait, une diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que l'efficacité d'élimination totale du colorant, leurs valeurs maximales ont été obtenues à la plus faible vitesse d'alimentation de 0,18 m.h⁻¹ (Tableau III.2). Exception pour $v = 1,15$ m/h le rendement et la capacité d'adsorption augmentent à 46,66% et 6,24 mg/g respectivement.

Nous expliquons l'augmentation de la capacité et le rendement d'élimination du colorant sur CIMEG-Al au faible vitesse d'alimentation par le fait que ces derniers sont influencés par le temps de séjour du soluté dans la colonne, jugé très court

III.4. Application des modèles mathématiques à l'adsorption du vert malachite sur CIMEG-Al en système continu

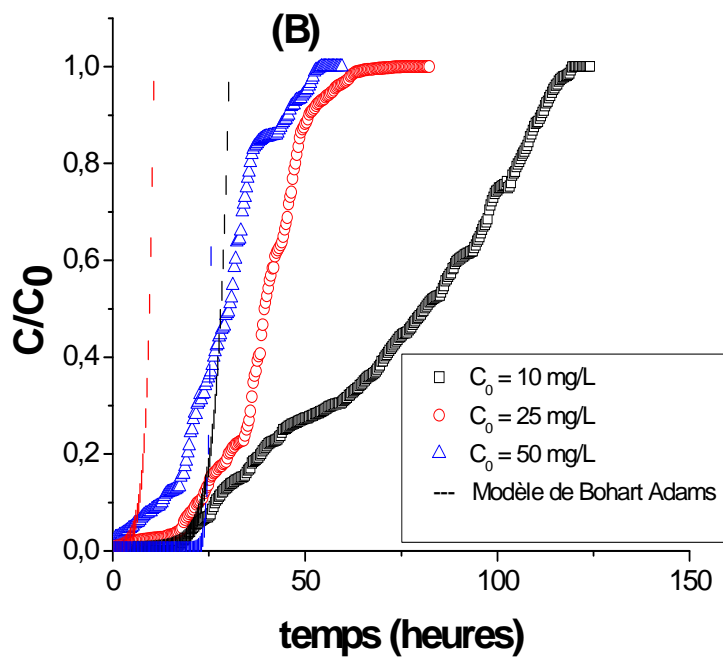
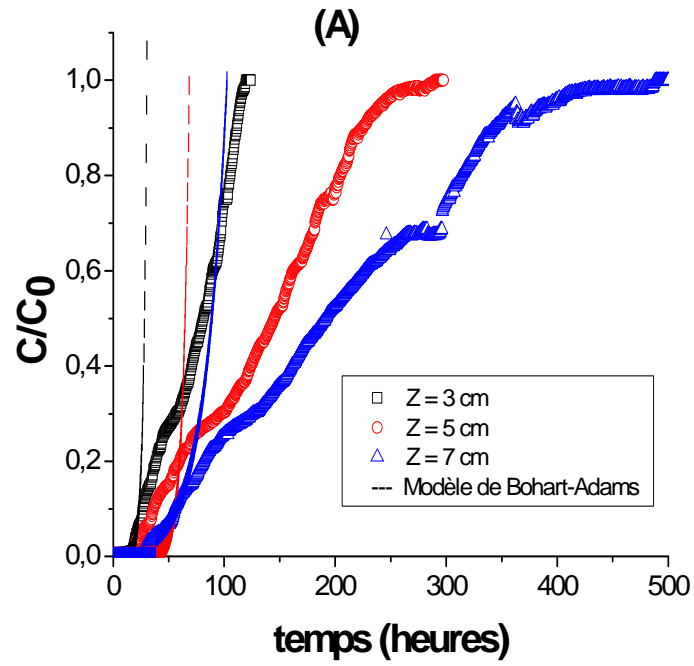
Les modèles mathématiques traditionnels sont basés sur les équations de transport fondamental, du bilan massique, du taux d'adsorption et de l'équation d'isotherme d'adsorption. Dans leurs résolutions, toutes ces équations requièrent habituellement des méthodes numériques complexes. C'est ainsi que plusieurs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

III.4.1. Modèle de Bohart-Adams

Les courbes de percées prévues (courbes obtenues à différentes vitesses d'alimentation, de concentrations initiales du colorant et de hauteurs de lit) obtenues grâce à

l'emploi du modèle de Bohart-Adams sont montrées dans les Figures III.6.A ; III.6.B et III.7.C ci-dessous.



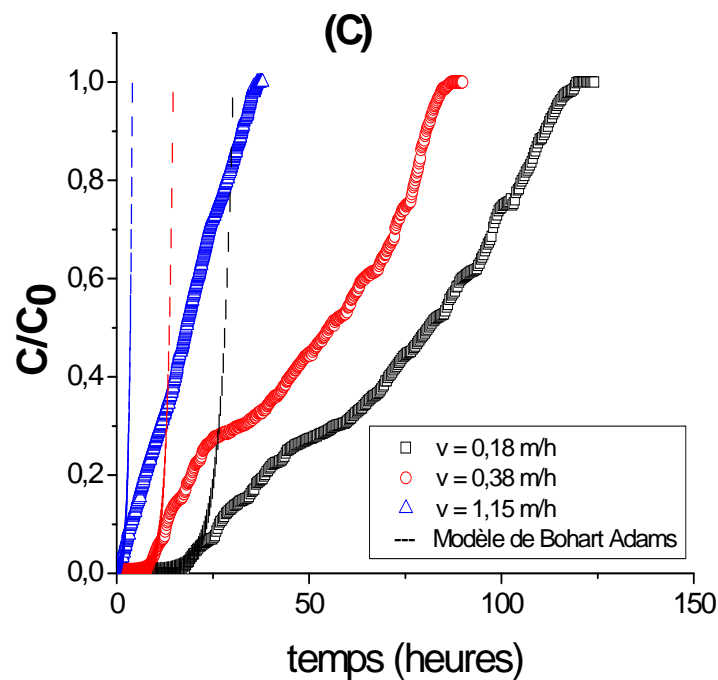


Figure III.6 : Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de différentes conditions opératoires utilisées à l'aide du modèle de Bohart-Adams

(A): influence de Z ; (B) : influence de C_0 ; (C) : influence de v

Au vu des résultats obtenus, nous constatons qu'il y a une concordance du modèle avec l'expérience uniquement au début de la courbe et aux faibles concentrations résiduelles conformément à l'approximation faite $C \ll C_0$. Cela se traduit par une valeur limite moyenne de C égale à 0,05 mg/L et ceux-ci aux différentes conditions opératoires utilisées.

La représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (Annexe A) conduit à la détermination des constantes caractérisant le modèle (K_{AB} ; N_0) pour différentes conditions opératoires utilisées et sont consignés dans les Tableaux III.3 ci-dessous.

Tableau III.3: Paramètres du modèle de bohart-Adams appliqué à l'adsorption du (VM) sur CIMEG-AI à différentes conditions opératoires.

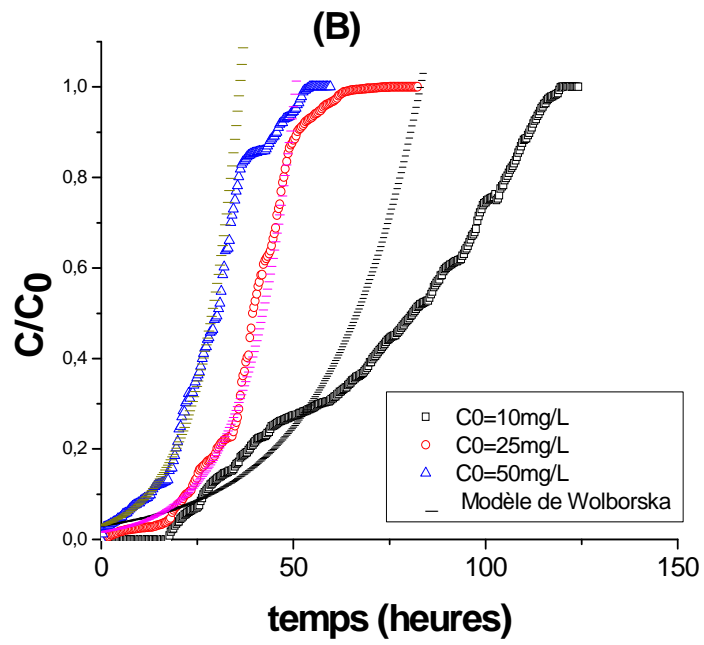
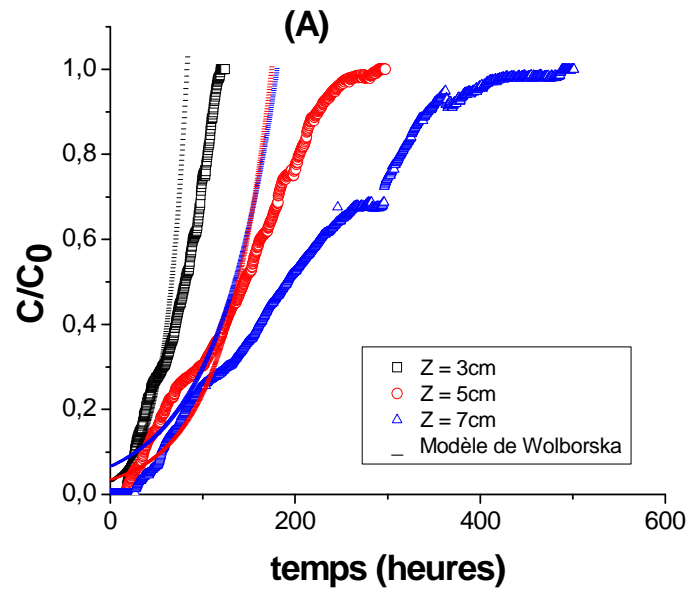
Z (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	tp (h)	ts (h)	K _{AB} (L/mg.h)	N ₀ (mg/L)	R ²
3	0,18	10	21,27	114,53	0,0321	1818,32	0,976
5	0,18	10	25,17	241,84	0,0181	2465,96	0,981
7	0,18	10	42,55	394,32	0,0212	2858,77	0,976
3	0,18	25	18,43	57,44	0,0237	1608,86	0,967
3	0,18	50	5,31	50,35	0,00288	7762,5	0,997
3	0,38	10	10,43	82,65	0,0677	1862,95	0,976
3	1,15	10	2,02	34,39	0,1293	1555,27	0,959

A travers les résultats obtenus, nous remarquons ce qui suit :

- ✓ La constante de vitesse de Bohart-Adams (K_{AB}) diminue dans le sens inverse de la concentration initiale du colorant et la hauteur du lit et augmente dans le même sens que la vitesse d'alimentation.
- ✓ La capacité d'adsorption (N_0) augmente dans le même sens que la concentration initiale du colorant, alors que l'augmentation de la hauteur du lit et la vitesse d'alimentation n'affectent pas beaucoup la capacité d'adsorption.

III.4.2. Modèle de Wolborska

Les courbes de percées prévues (courbes obtenues à différentes vitesses d'alimentation, de concentrations initiales du colorant et de hauteurs de lit) obtenues grâce à l'emploi du modèle de Wolborska sont montrées dans les Figures III.7.A ; III.7B et III.7.C ci-dessous.



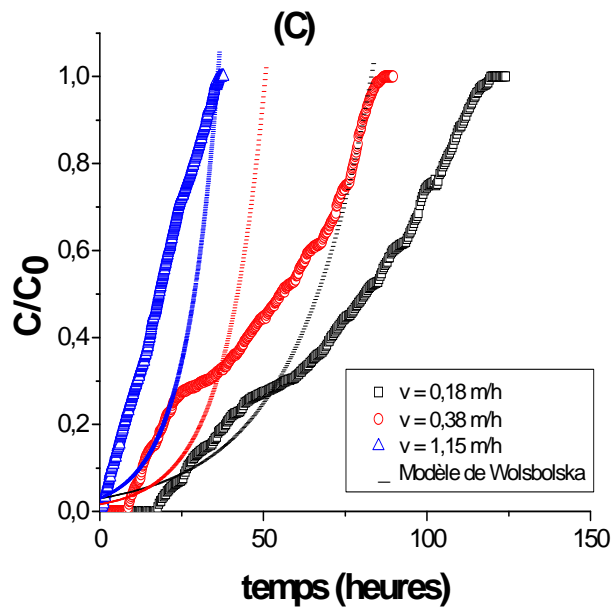


Figure III.7: Modélisation des courbes de percée expérimentales montrant l'influence de différentes conditions opératoires utilisées à l'aide du modèle de Wolborska.

(A): influence de Z ; (B) : influence de C_0 ; (C) : influence de v

L'analyse des résultats obtenus montrent que la modélisation des courbes de percées $C/C_0 = f(t)$ à l'aide du modèle de Wolborska ne convient que dans le domaine des faibles concentrations ($0,05 < C/C_0 < 0,3$) de la courbe de percée. Par contre, seul ce modèle permet d'avoir accès à la vitesse de déplacement du front d'adsorption du fait de l'existence de l'équation (I.10), indépendamment de la représentation des courbes d'adsorption.

La détermination des paramètres du modèle de Wolborska (β_a et N_0) ont été déterminés dans le domaine des faibles concentrations ($0,05 < C/C_0 < 0,3$). 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) (Annexe B).

Si on fait varier le débit, on a accès à β_0 et au coefficient de diffusion axial D .

Les résultats correspondants sont représentés sur la Figures 2 (annexe B) et dans le Tableau III.4. Ci-après.

Tableau III.4 : Paramètres du modèle de Wolborska appliqué à l'adsorption du (VM) sur CIMEG-AI à différentes conditions opératoires.

Z (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	β _a (h ⁻¹)	N ₀ (mg/L)	v (m/h)	R ²
3	0,18	10	21,01	4979,73	0,00038	0,942
5	0,18	10	9,8028	6491,92	0,00027	0,939
7	0,18	10	8,6605	4487,3	0,0004	0,937
3	0,18	25	24,61	7582,78	0,00059	0,979
3	0,18	50	20,92	10806,818	0,00082	0,981
3	0,38	10	51,97	6408,26	0,00059	0,979
3	1,15	10	133,66	13807,85	0,00083	0,981

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

* Une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption (N₀) et une diminution de la valeur de β_a, excepté pour C₀=10 mg/L où le coefficient cinétique du transfert de masse augmente à 24,61 (h⁻¹).

* 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 la capacité d'adsorption (N₀) par contre le coefficient cinétique du transfert de masse externe (β_a) diminue dans le même sens de la hauteur de lit.

* La vitesse de déplacement du front d'adsorption (v) augmente dans le même sens que la vitesse d'alimentation et la concentration initiale du colorant alors qu'elle diminue dans le sens inverse de la hauteur du lit.

Globalement, les valeurs des coefficients cinétiques du transfert de masse externe ainsi que la vitesse de déplacement du front d'adsorption obtenus dans ce travail sont du même ordre de grandeur comparées à celles obtenues par lezehari [11] qui a utilisé le modèle de Wolborska.

III.4.3. Modèle de BDST « Bed Depth Service Time »

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), la constante de vitesse d'adsorption (K_{BDST}) ainsi que la hauteur du front d'adsorption (Z_0).

Les résultats correspondants sont représentés sur la Figure III.8 et dans le Tableau III.5 ci-après.

Tableau III.5. : Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du vert malachite sur CIMEG-AI

Type d'adsorbant	K_{BDST} (L/ mg.h)	N_0 (mg /L)	Z_0 (cm)	R^2
CIMEG-AI	0,07146	898,2	0,824	0,940

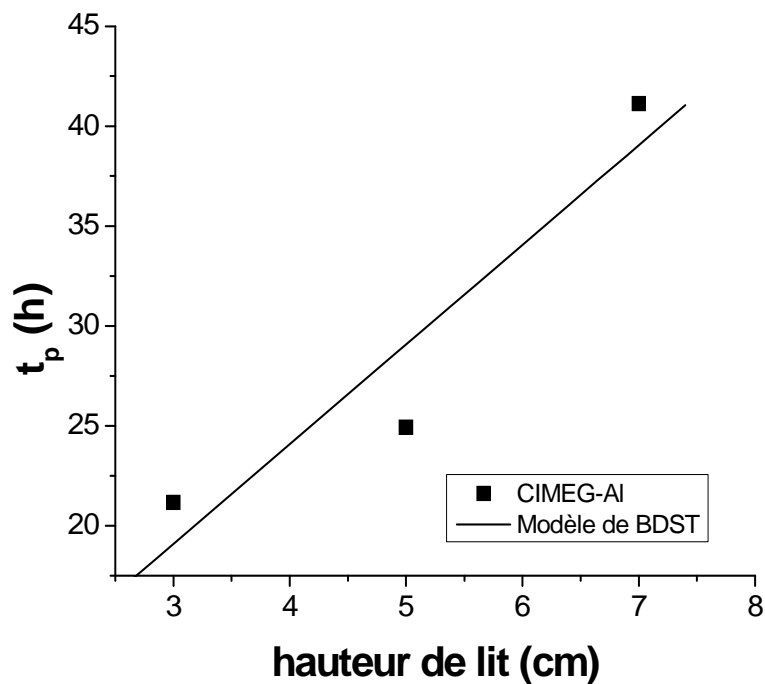
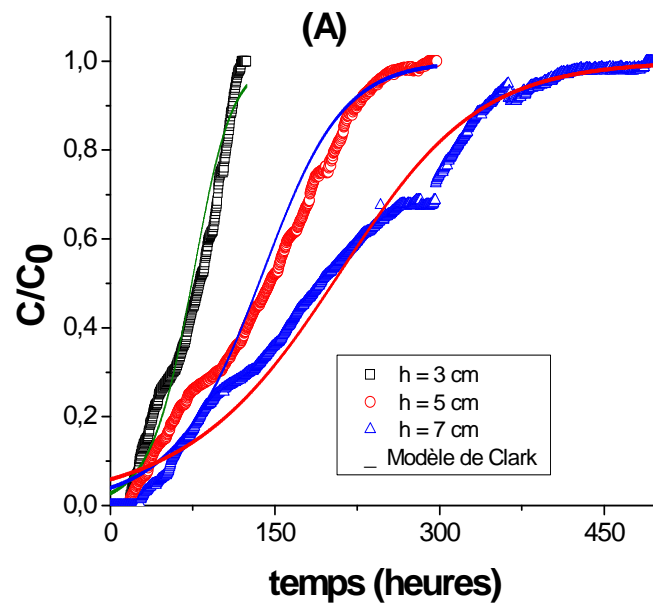


Figure III.8. : Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit « modèle de BDST ».

III.4.4. Modèle de Clark

Les Figures III.9.A ; III.9.B ; III.9.C. montrent les ajustements des données expérimentales (courbes de percées), relatives à l'adsorption du vert malachite par CIMEG-Al obtenus en utilisant le modèle de Clark.



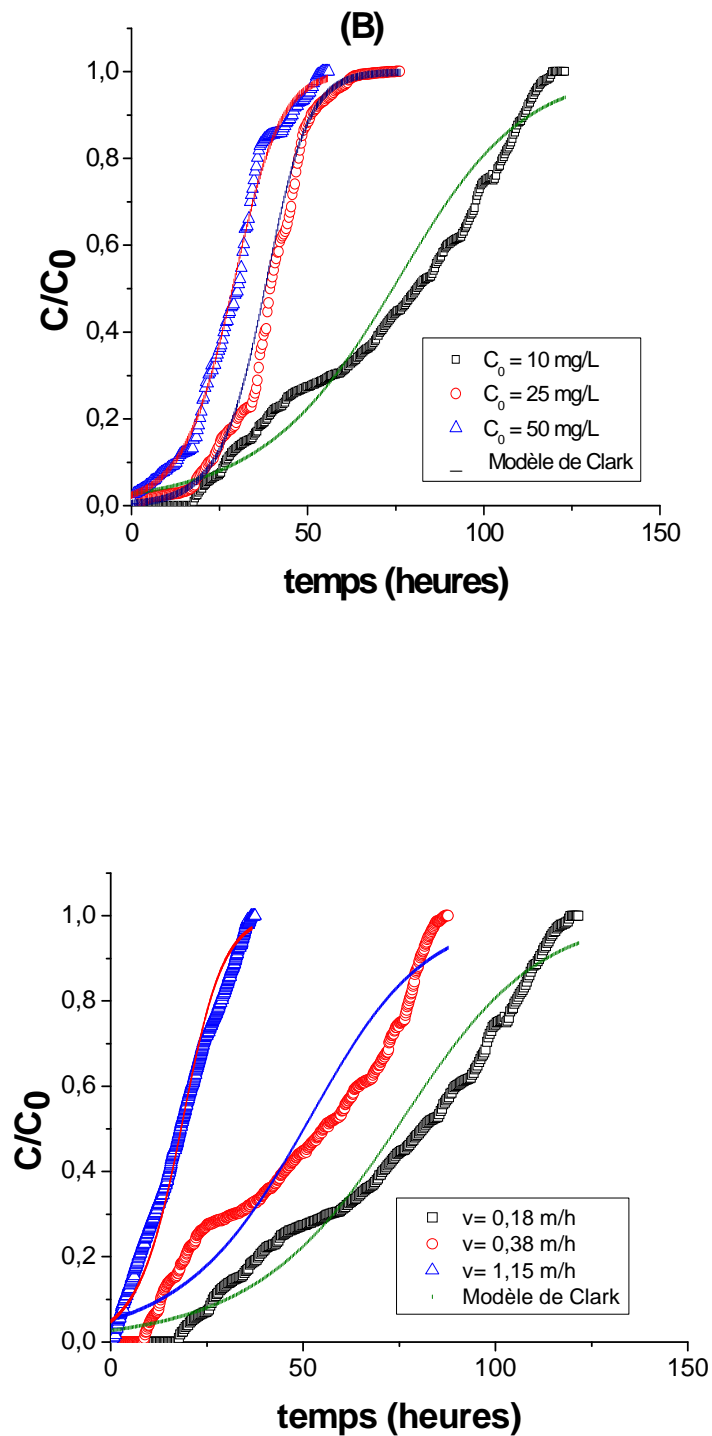


Figure III.9.: Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par CIMEG-Al pour différentes conditions opératoires à l'aide du modèle de Clark. (A) : Influence Z ; (B) : Influence C_0 ; (C) : Influence de v

Les ajustements de l'équation du modèle de Clark aux données expérimentales sont jugés acceptables puisque les coefficients de réajustement R^2 sont moyennement élevés ($R^2 \geq 0,950$) à l'exception du coefficient ($R^2 = 0,905$) pour la courbe de percée ($Z= 3$ cm, $C_0 = 10$ mg/L et $v = 0,18$ m/h).

A travers les résultats obtenus, le modèle de Freundlich s'avère le plus applicable pour décrire les résultats expérimentaux. Toutefois, les valeurs de la constante de Freundlich ($1/n$) sont calculées afin de les utiliser dans le calcul des paramètres A et r du modèle de Clark.

La représentation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (Annexe C) est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à la détermination des constantes caractérisant le modèle (r ; A) pour différentes conditions opératoires utilisées (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du colorant sur (CIMEG-AI) aux différentes conditions opératoires utilisées.

Z (cm)	V (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	A	r (h ⁻¹)	R ²
3	0.18	10	121,51	0,059	0.946
5	0.18	10	72,96	0,0286	0,980
7	0,18	10	42,94	0,01648	0,983
3	0,18	25	1152,85	0,175	0.992
3	0,18	50	141,17	0,158	0.989
3	0,38	10	50,91	0,07	0,905
3	1,15	10	55,58	0,197	0,952

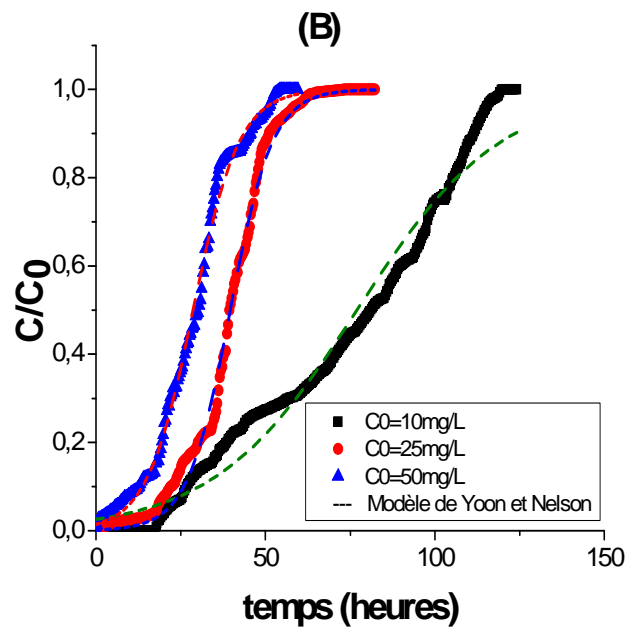
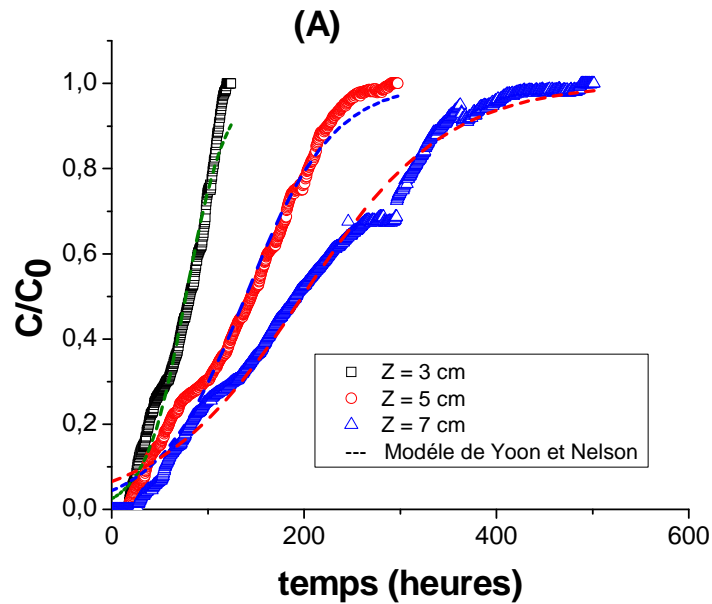
Le Tableau III.6 montre que les valeurs de la constante de vitesse (r) augmentent dans le même sens que la vitesse d'alimentation et diminuent dans les sens inverses de la hauteur du lit et de la concentration initiale de vert malachite.

En revanche, les valeurs de A de Clark augmentent avec la hauteur de lit et diminuent lorsque la vitesse d'alimentation et la concentration initiale de colorant augmentent.

Les résultats concordent parfaitement avec ceux de lezehari et al. [11] et van et al. [80] ayant travaillé sur l'adsorption du PCP par les billes gélifiées à base de d'argile pontée à l'aluminium et d'alginate.

III.4.5. Modèle de Yoon-Nelson

Les Figure III.10A, III.10B et III.10C montrent la linéarisation non linéaire des données expérimentales par le modèle de Yoon et Nelson obtenue lors de l'adsorption du VM par CIMEG-Al. Les constantes caractérisant le modèle (K_{YN} ; τ) ont été déterminées pour les différentes conditions opératoires utilisées sont regroupés dans le Tableau III.7.



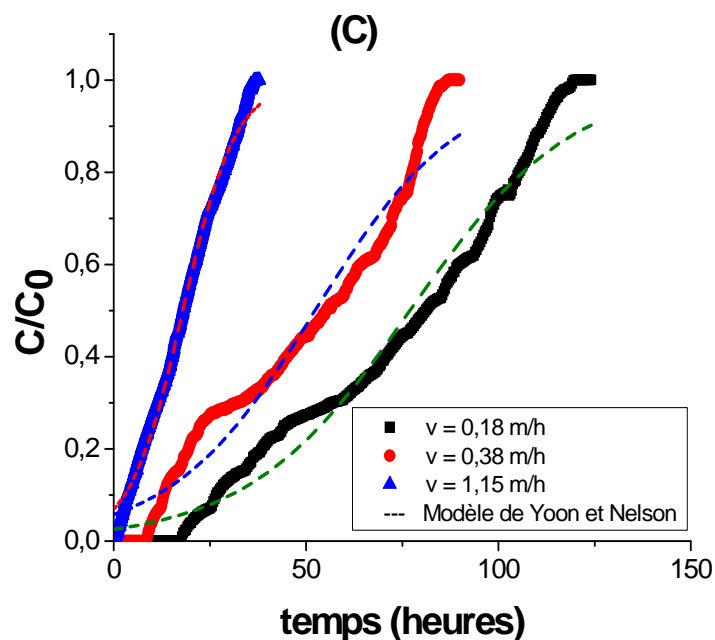


Figure III.10.: Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par CIMEG-Al pour différentes conditions opératoires à l'aide du modèle de Yoon-Nelson. (A) : Influence Z ; (B) : Influence C_0 ; (C) : Influence de v

L'analyse des résultats montrent, que la corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par ce modèle montre une bonne corrélation.

D'après les résultats dressés dans le Tableau III.7, nous constatons que les valeurs de k_{YN} augmentent dans le même sens que le débit et la concentration initiale du colorant VM et dans le sens inverse de la hauteur du lit. Par contre, les valeurs de τ diminuent lorsque le débit et la concentration initiale en colorant augmentent.

Tableau III.7: Paramètres du modèle de Yoon et Nelson appliqué à l'adsorption du VM sur à différentes conditions opératoires.

Z (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	K _{YN} (L.h ⁻¹ .mg ⁻¹)	τ (h)	R ²
3	0,18	10	0,0472	76,98	0,973
5	0,18	10	0,022	139,15	0,988
7	0,18	10	0,0338	198,33	0,987
3	0,18	25	0,01598	39,592	0,996
3	0,18	50	0,1469	28,634	0,995
3	0,38	10	0,05336	52,3622	0,952
3	1,15	10	0,1448	17,96	0,992

Conclusion

L'objectif principal dans ce travail de mémoire, réside dans la modélisation des courbes de percée obtenues lors de l'adsorption du vert malachite par un support adsorbant granulé à base d'une montmorillonite pontée à l'aluminium et d'alginate (CIMEG-Al) sur colonne à lit fixe en fonction de divers paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe, en appliquant les modèles mathématiques à savoir : le modèle de Bohart et Adams, Wolborska, Bed Depth Service Time (BDST), Clark et Yoon-Nelson. Ces modèles, nous permettrons d'exprimer les différents paramètres contrôlant les performances de l'adsorption en régime dynamique.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- ✓ Le modèle de Langmuir s'adapte parfaitement pour décrire l'adsorption du vert malachite sur CIMEG-Al en système discontinu.
- ✓ Les courbes de percée ont été établies pour les différentes conditions opératoires examinées (hauteurs de lit, vitesses d'alimentation et concentrations initiales du colorant).
- ✓ L'étude de différentes courbes de percée établies a permis de tirer les conclusions suivantes :
 - L'augmentation de la hauteur de lit conduit à des courbes retardées qui met plus de temps pour se saturer. Alors, qu'une augmentation de la vitesse d'alimentation et la concentration initiale du colorant entraîneraient des temps de percée et de saturation plus courts.
 - La capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre de VM augmente avec la diminution de la vitesse d'alimentation et l'augmentation de la concentration initiale de VM.

✓ Le traitement des résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés par des modèles semi-empiriques tels que le modèle de Bohart-Adams, Wolborska, BDST, Clark et le modèle de Yoon-Nelson afin de prévoir les courbes de percée et de déterminer les paramètres cinétique du lit fixe. Globalement, la modélisation mathématique a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Les modèles de Clark et celui de Yoon-Nelson ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales.
Le modèle de Bohart-Admas a été limité à la partie initiale de la courbe de percée à toutes les hauteurs, débits d'alimentation et concentrations initiale étudiés.
- Le modèle de Bohart-Admas a été limité à la partie initiale de la courbe de percée et décrit les données expérimentales uniquement aux faibles concentrations résiduelles ($C/C_0 < 0,05$).
- Le modèle Wolborska était capable de prédire la courbe de percée dans le domaine de la concentration relativement faible ($0,05 < c/c_0 < 0,3$) en ce qui concerne toutes les hauteurs, débits d'alimentation et concentrations initiale étudiés.
- Une relation linéaire a été trouvée entre le temps de service et la hauteur de lit par l'emploi du modèle de BDST. Ce dernier a permis l'accès à la hauteur du front d'adsorption ($Z_0 = 0,824$ cm).

REFERENCES

- [1].Stanford ECC. "A new substance obtained from some of the commoner species of marine algae". Chem. News. 47, (1883), 267- 269
- [2] Mackie, W. and Preston R. D. "Cell wall and intercellular region polysaccharides. In: Sreewart WDP, editor. Algal physiology and biochemistry. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publicatioins ". (1974), 58-64.
- [3]. Percival, E. G. V. and McDowell R. H. "Chemistry and Enzymology of Marine Algal polysaccharides ". London. UK: Academic press. (1967).
- [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]. Gouin S. Microencapsulation : industriel appraisal of existing technologies and trends. Trends in Food Sci. and Technol. **15**: 330-347 (2007).
- [7]. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. "Alginate based new materials International". Journal of Biological Macromolecules, 21, p. 47-55,1997.
- [8]. Algorithme n° 55 3ème trimestre 2001 p 5 Dossier: " Les alginates: hydrocolloïdes incontournables dans la fabrication des produits alimentaires restructurés ".
- [9]. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. "Alginate based new materials". International Journal of Biological Macromolecules, 21, p. 47-55, 1997.
- [10]. Ely, A. Baudu M., Basly J. P., Kandou M.O.S .O. "Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules". J. Hazard.Mater.171, (2009), 405-409.
- [11]. Mouloud Lezehari, Jean-Philippe Basly, Michel Baudu, Omar Bouras. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solution » Colloids and: Physicochem.Eng.Aspects,Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94
- [12]. 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.
- [13]. Cheknane Benamar. « Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériaux inerte. Application à la mobilité et l'adsorption dynamique. Thèse de doctorat 2010. Université de Blida.

- [14]. Mouloud Lezehari, Michel Baudu, Omar Bouras, Jean-Philippe Basly. "Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads." *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 379, Issue 1, (2012), 101-106).
- [15]. M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu. « Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite ». *Journal of Hazardous Materials*, Volume 147, Issue 3, 25 August 2007, Pages 738-745.
- [16]. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) " Ed. Masson, (1982), Paris.
- [17]. Laribi,S., Fleureau, J.M., grossiord. J.L., and Kbir-Ariguib, N. "comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta.*, 44, (2005), 262-267.
- [18]. . Brindly G.W., Brown G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical society (1980).
- [19]. . Jouenne C.A., "Traité de céramique et matériaux minéraux" Ed.Septima (1990), Paris
- [20]. Le Pluart L. "Nanocomposites époxyde/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux" thèse de doctorat, (2002), institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [21]. 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.
- [22]. 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 .
- [23]. Figueras, F., "Pillared clays as catalysts" *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
- [24]. Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". *Appl. Clay Sci.*, 15, (1999), 431–445.
- [25]. Bouras. O., (2003) "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation" thèse de doctorat, université de Limoges.
- [26] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., "Adsorption of Co(II) from aqueous medium on natural and acid activated kaolinite and montmorillonite", *Separation Sci Technol.*, 42, (2007), 3391-3418.

- [27]. . Jozefaciuk G, Bowanko G. "effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals" *Clays Clay Miner.*, 50, (2002), 771-783.
- [28]. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay Sci.*, 12, (1997), 329-347.
- [29]. Vinod V. P. and T. S. Anirudhan. " Adsorption Behaviour of Basic Dyes on the Humic Acid Immobilized Pillared Clay ". *Water, Air, Soil Pollution.* 150, (2003), 1-4, 193 - 217.
- [30]. Boubarka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays". *Journal of Hazardous Materials.* B119, (2005), 117 -124.
- [31]. Liang-guo Yan , Xiao-quan Shan , Bei Wen, Gary Owens. " Adsorption of cadmium onto Al13- pillared acid-activated montmorillonite ". *J. Hazard. Mater.* 156, (2008), 499 -508.
- [32]. PingxiaoWu, WeiminWu, Shuzhen Li, Ning Xing, Nengwu Zhu, Ping Li JinghuaWu, Chen Yang, Zhi Dang. " Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite ". *J. Hazard. Mater.* 169, (2009), 824 -830.
- [33]. Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu. " Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites ". *Applied Clay Science.* 50, (2010), 58–63.
- [34]. **Bohart G.S., Adams E.Q.** Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* **42**:523-544 (1920).
- [35]. **Wolborska A.** Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res.* **23**: 85-91 (1989).
- [36]. **Teh Fu Yen,** Environmental chemistry-chemical principles for environmental processes; Volume 4, édition Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey pp:1457-1465, (1999).
- [37]. **Dole M., Klotz I.M.** Sorption of chloropicrin and charcoal from a flowing gaz stream. *Ind Eng. Chem.* **38**: 1289-1297 (1946).
- [38]. **Hutchins. R.A.** *Chem. Eng. August.* **20**: 133 (1973).
- [39]. **Clark R.N,** Evaluating the cost and performance of field scale granular activated carbon systems. *Environ. Sci. Technol.* **21**: 573-580 (1987).
- [40]. Yoon, Y.H., J.H. Nelson, J.H., "Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45, (1984), 509- 516.

[41].Bouras. O. "Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation "Thèse du doctorat, université de Limoges, chimie et microbiologie de l'eau. (2003).

[42].Mouloud Lezehari, Jean-PhilippeBasly, MichelBaudu, OmarBouras. « Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranine) from aqueous solution»Colloids and Physicochem.Eng.Aspects,Volume 366, Issues 1-3, 20 August 2010, Pages 88-94

ANNEXES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

PH : Potentiel d'hydrogène.

C_0 : Concentration initiale de vert malachite (mg/l).

C : Concentration résiduelle de verte malachite (mg/l).

C_{ads} : Concentration adsorbée de vert malachite (mg/l).

Q_{tot} : Quantité totale adsorbée de vert malachite (mg/l).

Q_e : Quantité adsorbée expérimentale de vert malachite (mg/l).

Q : Débit volumique d'alimentation (ml/min).

q : capacité d'adsorption résiduel.

K_{AB} : constant cinétique (L/mg/h).

V_0 : vitesse linéaire (mg/l).

N_0 : capacité d'adsorption dynamique (mg/l).

βa : coefficient cinétique du transfert de masse (min^{-1}).

t_p : temps de percée (min).

t_s : temps de saturation (min).

R% : Taux d'élimination.

V : volume récupérer.

Z : la hauteur du lit fixe (cm).

Z_0 : la zone d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation.

T : Température ambiante ($^{\circ}\text{C}$).

t : temps (h).

x : la quantité d'adsorbant (g)

τ : le temps de passage de la phase liquide.

K_{YN} : constante de Yoon et de Nelson.

λ : longueur d'onde (nm).

r : rapport massique.

CIM-Al : complexes inorgano- montmorillonites aluminium

CIMP-AL : complexes inorgano- montmorillonites pontée avec d'aluminium

CIMEG-AL : complexes inorgano- montmorillonites pontée à d'aluminium encapsulé par l'alginate sous forme des grains

VM: vert malachite

AC: alginate de calcium

CIME-AL : complexes inorgano- montmorillonites encapsulée et pontée avec d'aluminium

UV-VIS : Ultra Violet -Visible

Annexe A

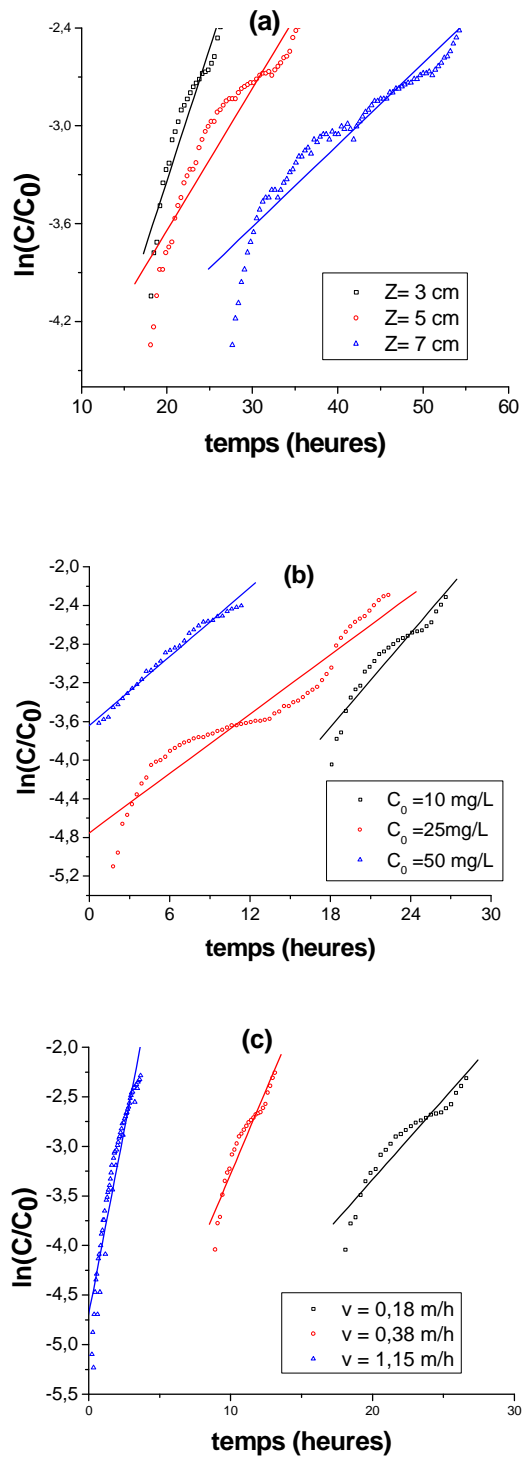


Figure 1 : Evolution de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour la détermination des paramètres de l'équation du modèle de Bohart-Adams pour différentes conditions opératoires.

(a) : Influence de Z ; (b) : Influence de C₀ ; (c) : Influence de Q

Annexe B

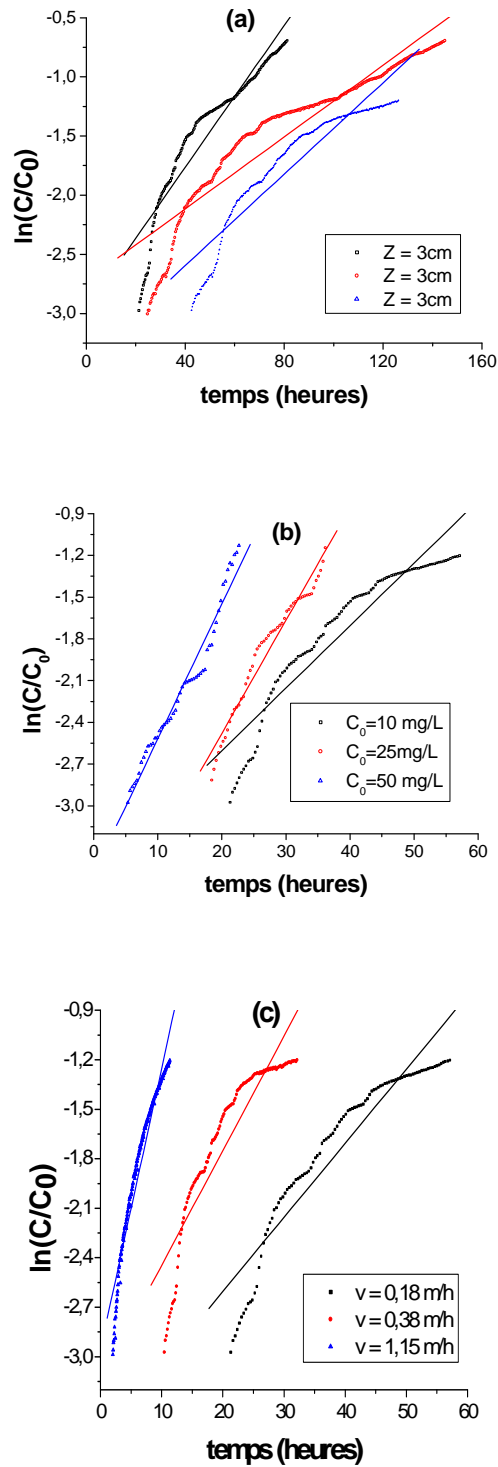


Figure 2 : Evolution de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour la détermination des paramètres de l'équation du modèle de Wolborska pour différentes conditions opératoires.

(a) : Influence de Z ; (b) : Influence de C_0 ; (c) : Influence de Q

Annexe C

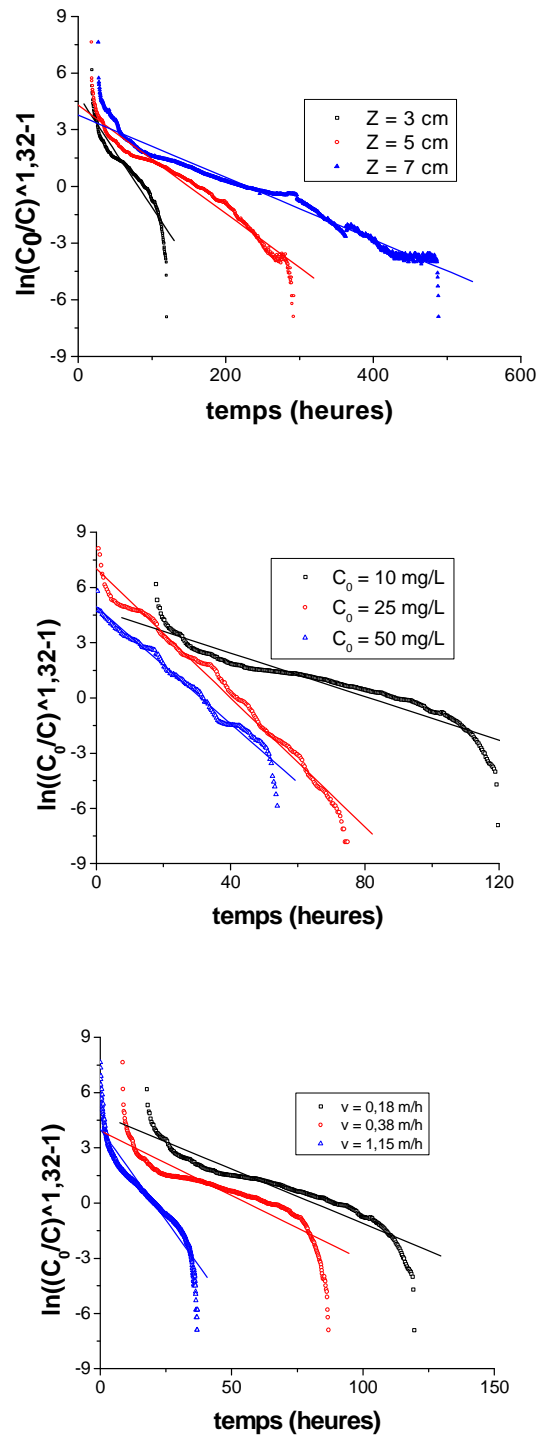


Figure 3 : Evolution de $\ln(C_0/C)^{1,32-1}$ en fonction du temps pour la détermination des paramètres de l'équation du modèle de Clark pour différentes conditions opératoires.

(a) : Influence de Z ; (b) : Influence de C_0 ; (c) : Influence de Q