

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

en Chimie Industrielle

ETUDE DE LA GRANULATION DE SUPPORTS HYDROPHOBES A
BASE D'ARGILES PONTEES ET DE MATERIAU INERTE:
APPLICATION A LA MOBILITE ET A L'ADSORPTION DYNAMIQUE

Par

Benamar CHEKNANE

soutenue le 8 novembre 2010 devant le jury composé de:

A. AOUABED	Professeur, Université Saad DAHLAB., Blida	Président
M. BELHAMEL	Directeur de Recherche, C.D.E.R., Alger	Examineur
B. HAMDI	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger	Examineur
J-P. BASLY	Maître de Conférences, U. Limoges., France	Examineur
M. BAUDU	Professeur des Universités, U. Limoges., France	Rapporteur
O. BOURAS	Maître de Conférences, Université Saad DAHLAB., Blida	Co-rapporteur

Blida, Novembre 2010

A toi mon cher Anes

et

A tous ceux qui me sont chers...

ملخص

أهدف الرئيسي من هذا العمل هو إعداد حبوب صلبة ذات أشكال موحدة و هذا من أجل استعمالها في عملية تطهير المياه الملوثة. على طريقة الإمتزاز على سرير ثابت. لإعداد هذه الحبوب ، استخدمنا طريقة التحييب-الرطب لوحل جزائري معالج و معمد و هذا باستخدام خلاط المحبب ذو قص عالي. ظروف إعداد هذه الحبوب أثبتت أنها ترتبط بنسبه الرطوبة، التركيز في الموثق (سيليكون) وسرعة الدوران للخلاط. تطبيق عملية الإمتزاز في نظام بسيط مكون من ملوث واحد و/أو مزيج ثنائي في مفاعل الدفعي ، بينت مدى فعالية هذا الجيل الجديد من الممتزات (الكمية الممتزة القصوى = 350 مغ/غ، في وسط نو حموضة = 6) بإزاء اثنين من الأصباغ (ملون أصفر 28 و ملون أخضر) وعلاوة على ذلك ، فإن نتائج الامتزاز في الوضع المستمر ، على سرير ثابت بينت مدة صلاحية السرير تتعلق بالسرعة السطحية للسائل، التركيز وطول السرير.

الكلمات المفتاحية: وحل معمد،التحييب الرطب،إمتزاز،سرير ثابت،ملون أصفر 28، ملون أخضر.

ABSTRACT

The aim of the study was to prepare resistant and spherical inorgano-organo pillared clays (GIOC) granules for wastewater treatment using a new and simple method named high-shear wet granulation. To optimize the preparation method, the effects of the main process parameters, such as binder concentration, liquid to solid ratio and impeller speed on granule properties (size distribution, friability and disintegration tests) were investigated. Their use in the single-component adsorption systems and / or binary mixtures in a batch reactor, shows the effectiveness of this new generation of grain adsorbents ($q_{max} > 350 \text{ mg/g}$ at $\text{pH} = 6$) towards two basic dyes (Basic Yellow BY28 Yellow and Green Malachite G.M.). Furthermore, the results of dynamic adsorption in fixed bed showed that the efficiency of bed is function of superficial velocity, the initial concentration of pollutant and the height of the adsorbent bed.

Keywords: Pillared clay, high shear wet granulation, adsorption, fixed bed, Basic Yellow, Green Malachite.

RESUME

L'objectif essentiel de ce travail consiste à préparer des grains, à la fois, uniformes et consistants destinés à l'adsorption dynamique sur lit fixe de certains polluants susceptibles de polluer les eaux. Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation humide d'une bentonite algérienne initialement traitée et modifiée par pontage à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement. Les conditions de préparation de ces complexes organo-inorgano-argileux granulés (COIAG) sont liées au rapport massique de mouillage (L/S), à la concentration en liant (silicone) et à la vitesse de rotation du mélangeur. L'application dans l'adsorption en système monocomposé simple et/ou en mélange binaire, en réacteur discontinu, montre bien l'efficacité de cette nouvelle génération de grains adsorbants ($q_{max} > 350 \text{ mg/g}$ à $\text{pH}=6$) vis-à-vis des deux colorants utilisés (Jaune Basique 28 -JB28- et Vert Malachite -VM-). Par ailleurs, les résultats de l'adsorption en mode continu (en réacteur à lit fixe ascendant) montrent globalement que la durée de vie du lit de l'adsorbent dépend essentiellement de la vitesse superficielle du flux entrant, de la concentration initiale en polluant et de la hauteur du lit d'adsorbant.

Mots clés: argile pontée, granulation humide en mélangeur-grulisateur, adsorption, lit fixe, Jaune Basique 28, Vert Malachite.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé dans le cadre d'une action intégrée entre le Département de Chimie Industrielle de l'Université Saad DAHLAB de Blida, du Centre de Développement des Energies Renouvelables (CDER) de Bouzaréah et du Laboratoire de Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges.

J'ai d'abord eu la chance de bénéficier d'un très bon encadrement, et je remercie très chaleureusement Monsieur Omar BOURAS, Maître de Conférences à l'Université Saad DAHLAB de Blida pour ses encouragements dans les périodes de doute et un peu difficiles. Je me souviens encore des nombreuses discussions entre nous, très souvent animées et parfois agitées (dans le bon sens) qui pouvaient être si prenantes qu'elles en faisaient même parfois oublier l'heure de partir à la maison.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Michel BAUDU, Directeur de Laboratoire GRESE et Professeur des Universités à l'Université de Limoges, qui m'a chaleureusement accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie pour les nombreuses discussions, scientifiques et autres, que nous avons partagées tout au long de mon séjour en France. Il m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa rigueur pour le bon déroulement de mon travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur Basly Jean-Philippe, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, qui a accepté de juger ce travail. Je tiens à lui exprimer mes sincères reconnaissances, pour son implication et pour l'aide précieuse qu'il a su me donner.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail :

✚ Monsieur AOUABED Ali, Professeur à l'Université Saad DAHLAB de Blida, qui a accepté de présider ce jury.

✚ Messieurs BELHAMEL Maïouf, Directeur de Recherche au CDER, et HAMDY Boualam, Professeur à l'ENSSMAL, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de le juger.

Avec admiration, respect et tout mon amour je remercie l'appui infini de mes parents, sans qui je ne serai pas où j'en suis aujourd'hui.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'université de Blida et de CDER (Enseignants, camarades, techniciens, secrétaires) pour leur gentillesse, soutiens et amitiés.

Ce travail a pu être mené à bien en partie grâce à l'aide et au soutien permanent que ma prodigieuse ma femme Faiza ZERMANE. Qu'elle sache que je lui en suis très vivement reconnaissant.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu, de près ou de loin, durant la réalisation de ce travail.

Table des matières

RESUME	1
REMERCIEMENTS.....	2
INTRODUCTION	10
CHAPITRE 1	13
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	13
1.1. Granulation	13
1.1.1. Introduction.....	13
1.1.2. Procédés de la granulation humide	13
1.1.3. Mécanisme de la granulation humide	15
1.1.4. Facteurs influençant la granulation humide.....	22
1.1.5. Avantages et inconvénients du mélangeur granulateur	25
1.2. Structure et modification des argiles	26
1.2.1. Description des argiles.....	26
1.2.2. Argiles modifiées	28
1.2.3. Adsorption sur les argiles	31
1.2.4. Utilisation des argiles organo-inorganiques en adsorption.....	43
CHAPITRE 2	45
TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX	45
2.1. Préparation des adsorbants.....	45
2.1.1. Purification et transformation de la montmorillonite sodique	45
2.1.2. Procédure de préparation de l'argile pontée	45
2.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	50
2.2.1. Méthodes de caractérisation de la solution liante	50
2.2.2. Méthodes de caractérisation des supports solides.....	50
2.2.3. Méthodes de suivi de processus de la granulation humides	53
2.3 .Application à l'adsorption	54
2.3.1. Choix des polluants organiques	54
2.3.2. Méthodes de dosage des polluants.....	56
2.3.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	59
CHAPITRE 3	62
RESULTATS ET DISCUSSIONS	62
3.1. Caractérisation des matériaux.....	63
3.1.1. Complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).....	63
3.1.2. Propriétés de la solution liante.....	69

3.2. Granulation humide des COIAP en mélangeur-granulateur	72
3.2.1. Conditions optimisées de préparation des granules	72
3.2.2. Influence de la granulation sur les propriétés de l'argile.....	82
3.2.3. Conclusion	84
3.3. Etude en réacteur statique de l'adsorption des deux colorants	84
3.3.1. Cinétiques d'adsorption	85
3.3.2. Isothermes d'équilibre d'adsorption	91
3.3.4. Adsorption compétitive.....	100
3.3.5. Conclusion	113
3.4. Evaluation des performances en réacteur continu de lit fixe	115
3.4.1. Mise en œuvre.....	115
3.4.2. Résultats de l'adsorption dynamique du VM	115
3.4.3. Conclusion	122
CONCLUSION.....	123

APPENDICE

- A. Liste des symboles.
- B. Eléments constitutifs du mélangeur-granulateur conçu.
- C. Résultats d'adsorption du JB28 et VM en système simple.
- D. Résultats d'adsorption du JB28 et/ou VM en mélange binaire.
- E. Production scientifique.

REFERENCES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Procédé de granulation humide en lit fluidisé	13
Figure 1. 2.	Mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement	14
Figure 1.3.	Mécanisme de la granulation humide	15
Figure 1.4.	Mécanisme de formation des nucléi	16
Figure 1.5.	Représentation schématique du modèle de coalescence	18
Figure 1.6.	Carte de croissance des grains d'après Iveson et al.	20
Figure 1.7.	Structure de la montmorillonite	26
Figure 1.8.	Structure de la kaolinite	27
Figure 1.9.	Méthode de préparation des argiles pontées	29
Figure1.10.	Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith	32
Figure 1.11.	Différents types d'isothermes d'adsorption selon IUPAC	34
Figure 1.12.	Suivi de l'adsorption en lit fixe.	40
Figure 2.1.	Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.	47
Figure 2.2.	Différentes étapes de la granulation humide de la poudre d'argile pontée.	48
Figure 2.3.	Spectres d'absorption dans le visible des colorants utilisés.	56
Figure 2.4.	Courbe d'étalonnage des colorants utilisés.	57
Figure 2.5.	Schéma du secoueur utilisé.	58
Figure 2.6.	Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.	60
Figure 3.1.	Courbes de l'analyse thermique différentielle des échantillons étudiés.	62
Figure 3.2.	Raies d_{001} des diffractogrammes obtenus	63
Figure 3.3.	Spectre IR-TF de la montm- Al_{13} -CTAB.	64
Figure 3.4.	Distribution de taille des particules du complexe organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP)	66
Figure 3.5.	Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les différents échantillons d'argiles étudiés.	67
Figure 3.6.	Evolution de la viscosité en fonction de la concentration de la	69

	solution liante du silicone.	
Figure 3.7.	Evolution de l'angle de contact en fonction de la concentration de la solution liante du silicone.	69
Figure 3.8.	Spectre IR-TF de la solution liante du silicone.	70
Figure 3.9.	Profils de la granulation humide des supports adsorbants COIAP en mélangeur-granulateur.	72
Figure 3.10.	Photos obtenus au M.E.B des granulés préparés avec différentes valeurs du rapport de mouillage (L/S).	73
Figure 3.11.	Evolution de l'indice de friabilité en fonction de la concentration de la solution liante.	74
Figure 3.12.	Histogramme montrant l'effet de la concentration du liant sur le pourcentage massique cumulé des grains d'argile pontée (COIAG) préparés.	76
Figure 3.13.	Photo montrant une goutte de la solution liante (C= 40%) posée sur une capsule d'argile pontée de type montm-Al ₁₃ -CTAB.	76
Figure 3.14.	Effet de la vitesse de rotation du mélangeur sur : (A) : Pourcentage massique cumulé (B) : Indice de friabilité des grains d'argile pontée COIAG préparés.	79
Figure 3.15.	Photos obtenues au M.E.B des grains d'argile pontée COIAG préparés à deux vitesses de rotation du mélangeur : (A) :800 tr/min et (B) : 100 tr/min.	81
Figure 3.16.	Spectres IRTF des différents échantillons étudiés.	82
Figure 3.17.	Diffractogrammes des échantillons étudiés.	82
Figure 3.18.	Evolution du potentiel zêta des grains COIAG en fonction du pH.	83
Figure 3.19.	Cinétiques d'adsorption du Jaune basique 28 sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.	85
Figure 3.20.	Cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.	86
Figure 3.21.	Exemple d'application du modèle de diffusion externe dans l'adsorption du JB28 sur support COIAP.	87
Figure 3.22.	Exemples d'application du modèle de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption du JB28 sur support COIAP.	89
Figure 3.23.	Isothermes d'adsorption du Jaune Basique 28 sur les différentes fractions de l'argile pontée.	92
Figure 3.24.	Isothermes d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions de l'argile pontée.	93
Figure 3.25.	Effets du pH sur l'adsorption du JB28 : (A) : Poudre (COIAP), (B) : grains COIAG (700-800 µm).	94
Figure 3.26.	Effets du pH sur l'adsorption du VM : (A) : Poudre (COIAP), (B) : grains COIAG (700-800 µm).	95
Figure 3.27.	Capacités d'adsorption corrigées (q_{max}^*) de BY 28 sur les différentes fractions COIAG à pH=6.	99
Figure 3.28.	Isothermes d'adsorption du JB28 en mélange binaire à pH=6	101
Figure 3.29.	Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire à pH=6.	103
Figure 3.30.	Isothermes d'adsorption du JB28 en mélange binaire à pH=3	104
Figure 3.31.	Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire à pH=3	105

Figure 3.32.	Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 1) pour l'adsorption de JB28 en mélange binaire sur les différents supports.	107
Figure 3.33.	Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 2) pour l'adsorption de JB28 en mélange binaire sur les différents supports.	107
Figure 3.34.	Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction pour l'adsorption de JB28 en mélange binaire.	109
Figure 3.35.	Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle Freundlich modifié pour l'adsorption de JB28 en mélange binaire.	113
Figure 3.36.	Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée du VM.	116
Figure 3.37.	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM.	117
Figure 3.38.	Influence de la hauteur de lit sur les courbes de percée du VM.	118
Figure 3.39.	Modélisation des courbes de percée expérimentales à l'aide des modèles de Thomas et Yoon et Nelson .	120
Tableau 2.1.	propriétés du Jaune Basique 28 et le Vert Malachite.	54
Tableau 2.2.	Constantes d'absorptivité (ϵ) des deux colorants utilisés.	55
Tableau 2.3.	Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.	59
Tableau 3.1.	Distances réticulaires des argiles pontées étudiées.	64
Tableau 3.2.	Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.	65
Tableau 3.3.	PIE des différents échantillons argileux étudiés.	68
Tableau 3.4.	Identification des différentes liaisons présentes dans le silicone utilisé.	70
Tableau 3.5.	Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations de la solution liante.	75
Tableau 3.6.	Conditions opératoires utilisées dans la granulation : Effet de la vitesse de rotation du mélangeur.	77
Tableau 3.7.	Résultats des tests de délitement des granulés à différentes vitesses de rotation du mélangeur.	80
Tableau 3.8.	Conditions opératoires optimales de la granulation humide.	84
Tableau 3.9.	Résultats d'application du modèle classique de transfert de masse.	88
Tableau 3.10.	Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire	89

Tableau 3.11.	Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.	90
Tableau 3.12.	Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du Jaune Basique 28 sur les différentes fractions de l'argile pontée.	96
Tableau 3.13.	Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions argileuses.	97
Tableau 3.14.	Capacités maximales d'adsorption corrigées obtenues pour les grains COIAG	98
Tableau 3.15.	Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) de JB 28 vis-à-vis de différents adsorbants de natures différentes.	100
Tableau 3.16.	Comparaison entre les quantités adsorbées de JB28 et VM en système seul et en système binaire à pH=6.	103
Tableau 3.17.	Validité de la description de l'adsorption compétitive entre les deux colorants pour différentes conditions.	108
Tableau 3.18.	Paramètres de Langmuir modifiée avec facteur d'interaction pour les différentes fractions COIAG utilisées.	110
Tableau 3.19.	Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différentes fractions argileuses préparées.	112
Tableau 3.20.	Caractéristiques des grains COIAG préparés.	115
Tableau 3.21.	Valeurs des paramètres de modèle de Thomas	119
Tableau 3.21.	Valeurs des paramètres de modèle de Yoon et Nelson	121

INTRODUCTION

L'intérêt qu'on accorde aujourd'hui à l'étude des argiles pontées organophyles et à leurs applications dans la dépollution des eaux, se justifie surtout par leurs propriétés hydrophobiques et organophyloques très importantes. De nombreux travaux scientifiques récents relatifs à l'adsorption sur ces nouveaux supports solides (préparés à partir de l'intercalation mixte des argiles par des piliers généralement hydroxymétalliques et/ou des tensioactifs) rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation et d'application [1-5]. C'est ainsi qu'une grande variété de matrices adsorbantes a été mise en œuvre et utilisée principalement dans plusieurs tests d'adsorption, en réacteur discontinu, aussi bien envers les composés organiques hydrosolubles que les métaux lourds susceptibles de contaminer les eaux.

Compte tenu de la qualité variable des eaux naturelles, très souvent polluées, la réduction de la micropollution métallique et/ou organique par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) est restée longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

Dans le domaine de l'adsorption dynamique, en réacteur continu sur lit fixe, le charbon actif granulé (CAG) demeure le seul support solide poreux à être utilisé aujourd'hui. La conception d'un tel procédé exige le choix approprié de certains paramètres caractérisant le lit fixe à savoir : le type de l'adsorbant, le temps de séjour et la hauteur du lit. Bien que le CAG se caractérise par un grand pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique, il est confronté néanmoins à certains inconvénients notamment ceux relatifs au coût engendré par la régénération périodique et surtout à la perte par oxydation.

De nombreux travaux scientifiques relatifs à l'adsorption sur certaines argiles organo-inorganiques ont manifesté, d'une manière générale, une grande affinité adsorbant-adsorbant envers tous les solutés utilisés [6-9]. Dans ce même contexte, d'autres essais préliminaires d'adsorption sur lit fixe ont montré, eux aussi, qu'il était possible de travailler en dynamique à condition d'utiliser des grains de tailles uniformes et bien

consistants. En se basant sur cette approche, et avant de procéder à l'adsorption dynamique, une étape de granulation de ces nouveaux produits adsorbants (argiles pontées sous forme de poudre) s'avèrerait nécessaire afin d'améliorer leurs propriétés physiques en particulier le diamètre moyen, la porosité et la friabilité de ces particules.

La granulation humide qui est un procédé d'agrandissement de dimension particulaire permet, non seulement, de structurer les poudres fines solides en des agglomérés de formes quasi spécifiques, mais aussi, d'améliorer les propriétés physiques comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité. Selon les conditions de fonctionnement et les propriétés physico-chimiques des particules à granuler et de la phase liante, l'évolution des propriétés des grains pendant la granulation est généralement contrôlée, à l'intérieur du granulateur, par une combinaison des trois opérations suivantes: (1) Mouillage et nucléation, (2) Croissance et consolidation, (3) Fractionnement et attrition [10].

Dans ce cadre, nous nous sommes proposés à mettre en forme, à l'aide de la granulation humide, certains supports solides à base d'une argile algérienne très abondante modifiée par pontage mixte organo-inorganique. L'objectif principal réside dans leur éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption dynamique de certains effluents issus des industries textiles et de tanneries en Algérie.

Du point de vue structure et dans un premier temps, nous nous focaliserons d'abord à préparer plusieurs classes de grains cohérents et uniformes à base de mélange d'argiles pontées et d'un liant inerte sous forme de silicone. Nous pourrions ainsi sélectionner à la fin les complexes organo-inorgano-montmorillonites en grains (COIMG) les plus stables et les plus efficaces pour préparer le lit de l'adsorbent. Une fois les grains préparés, l'application sera orientée vers l'adsorption statique et/ou dynamique de deux colorants basiques choisis comme molécules modèles.

De ce point de vue, les tests seront effectués en utilisant les argiles pontées mixtes organophyles aussi bien sous forme de poudre COIAP que de grains COIAG de granulométries différentes. Celle-ci pourraient, en effet, nous renseigner, sur l'aptitude de la matrice adsorbante la plus efficace à choisir afin de fixer encore davantage les adsorbats ciblés.

Principalement dans cette partie de notre étude, nous utiliserons quelques modèles théoriques spécifiques qui prennent en compte la diffusion du soluté de la phase liquide vers les sites actifs aussi bien des grains COIAG que de la poudre COIAP. Pour ce faire, nous avons ainsi sélectionné deux colorants basiques : le Jaune Basique 28 (JB28) et le Vert Malachite (VM) couramment détectés dans les effluents issus des industries textiles et de tanneries en Algérie.

En conditions dynamiques, nous nous sommes intéressés uniquement à l'adsorption du colorant VM. Des essais seront menés jusqu'à la saturation complète du lit, à un pH bien contrôlé, afin d'examiner l'influence de certains paramètres jugés importants sur l'adsorption du soluté. Ces paramètres sont la concentration initiale en colorant, le débit d'écoulement du fluide, la hauteur du lit. Le lit de l'adsorbent serait un garnissage au travers duquel passe l'eau polluée à traiter par ascension via une pompe péristaltique.

Le suivi analytique de la concentration du soluté à la sortie de la colonne permettrait de suivre l'évolution du rapport C/C_0 entre la concentration de sortie (C) et la concentration initiale (C_0) et, par conséquent, de tracer les courbes de fuite ou courbes de percée $C/C_0 = f(t)$ ou $C/C_0 = f(V)$. Une fois ces courbes de perçage tracées, des modélisations seront entreprises afin de prédire, à la fois, la quantité maximale de fixation de colorant, la cinétique de saturation du filtre et le temps de perçage (temps au bout duquel la concentration en sortie de filtre atteint une valeur limite).

Préalablement et afin de rendre cette présentation plus claire, nous présentons, en chapitre I, une synthèse bibliographique plus ou moins riche et actualisée comprenant :

- Une partie rassemblant des généralités relatives aux différents procédés de la granulation humide utilisés en relation directe avec les caractéristiques des grains préparés.
- Une seconde partie consacrée aux différents procédés de modification des argiles.
- Une dernière partie qui présente les bases théoriques de l'adsorption en système monocomposé simple et/ou en mélange binaire. En particulier, les équilibres et cinétiques ainsi que les équations régissant le comportement de ces deux types de réacteur seront présentés.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Granulation

1.1.1. Introduction

La granulation, selon l'encyclopédie de la technologie pharmaceutique, est un procédé d'agrandissement de taille par lequel de petites particules s'agglomèrent dans de plus grands agrégats solides plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains [11]. Dans une étape de granulation, l'objectif principal attendu est surtout lié à l'amélioration des propriétés physiques (comme la densité, la tenue mécanique et l'aptitude à la coulabilité) du mélange [11].

Le procédé de la granulation des particules solides sous forme de poudre peut être divisé en trois principales catégories à savoir : granulation humide, granulation sec et séchage par atomisation. Dans le procédé de la granulation humide, on utilise généralement un liquide comme phase liante pour faciliter l'agglomération des particules primaires de la poudre. Au contraire, la granulation sèche permet de rassembler mécaniquement par compression les particules primaires à l'aide d'un rouleau [12].

1.1.2. Procédés de la granulation humide

Dans le domaine de la granulation humide, on retrouve quatre types de granulateurs : le mélangeur-granulateur, le granulateur à lit fluidisé, le granulateur de tambour et le granulateur de casserole. Les granulateurs les plus communément utilisés dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et agricoles sont le granulateur à lit fluidisé et le mélangeur-granulateur [13].

1.1.2.1. Granulateur en lit fluidisé

La fluidisation est un procédé qui est utilisé depuis les années 1940. Elle est largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles notamment dans l'industrie pharmaceutique grâce aux travaux de Wurster en 1960 [14].

Le procédé utilisé initialement est basé essentiellement sur l'enrobage des particules de drogue dans un jet d'air au moyen d'un liquide de granulation constituant la phase liante. La partie la plus caractéristique de la granulation humide en lit fluidisé consiste en un mouvement des particules solides au sein de l'appareil qui est assuré par un courant de gaz chaud ascendant comme le montre la Figure 1.1 ci-dessous.

La solution liante, généralement sous forme d'une suspension ou d'un soluté dissout dans un solvant, est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes au sein du lit fluidisé. La coalescence des particules mouillées donne naissance ainsi à la formation d'agrégats humides. La cohésion des agglomérats est assurée par le soluté durant l'évaporation du solvant du à l'apport de chaleur fourni par le gaz de fluidisation ou à travers les parois du granulateur.

Cette technologie permet de réaliser dans le même appareil toutes les étapes de formation de granulés secs. Le produit formé se caractérise, en général, par une taille moyenne plus faible que celle obtenue par le procédé de mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement.

Dans ce même contexte, plusieurs auteurs (Kristensen et Schaefer [15] ; Sherrington et Oliver [16]), ont publié des travaux en relation avec la granulation humide en lit fluidisé et en mélangeur-granulateur de certains produits pharmaceutiques.

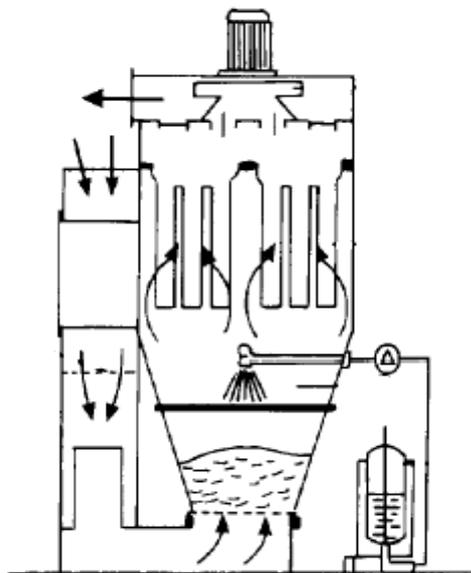


Figure 1.1 : Procédé de granulation humide en lit fluidisé [12]

1.1.2.2. Mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement

Le premier mélangeur-granulateur utilisé dans l'industrie pharmaceutique, au début des années 1970, est celui de Lödige. Ce mélangeur (Figure 1.2 a) est constitué d'un cylindre horizontal équipé d'un axe central et une charrue contenant des lames tournant à des vitesses relativement élevées [17].

Actuellement, la technologie de la granulation humide en mélangeur-granulateur est largement répandue surtout dans l'industrie pharmaceutique. Elle permet de combiner dans un même appareil plusieurs opérations telles que le mélange primaire, la granulation ainsi que le séchage. Au fil des années et avec l'avènement technologique, les capacités et technicités ont progressé d'une manière importante [18].

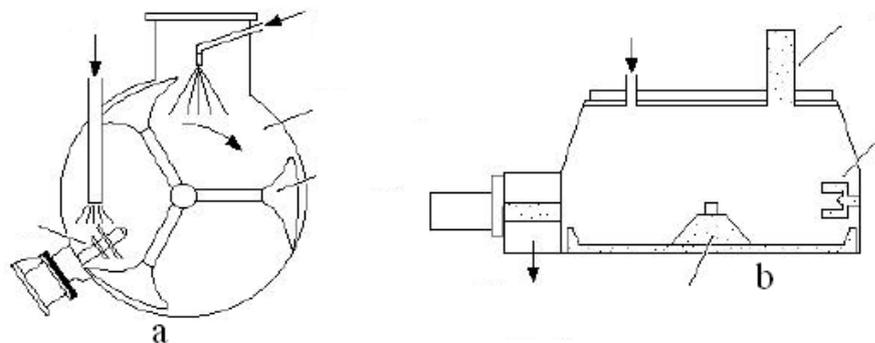


Figure 1. 2 : Mélangeur-granulateur à haut taux de cisaillement ;
(a) : horizontal et (b) : verticale [17].

Généralement les mélangeur-granulateurs sont équipés d'une roue à aubes et d'un découpeur comme le montre la Figure.1.2 b. La roue à aube peut tourner à des vitesses de rotation allant de 100 jusqu'à 1500 tr/mn en exerçant des forces de cisaillement et de tassement élevées sur la poudre à granuler. Le découpeur est un petit outil de coupe qui tourne lui à des vitesses de rotation variant de 1000 à 3000 t/mn. Dans une étude théorique consacrée à la granulation de certains produits pharmaceutiques, Record [19] a regroupé les différents types de mélangeur-granulateur utilisés dans l'industrie pharmaceutique en précisant les caractéristiques relatives à chaque granulateur.

1.1.3. Mécanisme de la granulation humide

La formation des agglomérés et l'évolution des propriétés de grains pendant la granulation humide a été décrite en suivant deux types d'approches. La première est une approche classique donnée par Sastry et Fuerstenau [20], alors que la seconde plus moderne est proposée par Iveson et al. [21].

1.1.3.1. Approche classique

L'agglomération selon Sastry et Fuerstenau [20] se déroule en trois étapes (Figure 1.3). La première est relative à la nucléation, c'est-à-dire, le rassemblement des particules élémentaires isolées en un agrégat élémentaire. Elle entraîne une réduction du nombre de particules élémentaires. Ensuite, vient la croissance des agglomérats élémentaires qui peut se faire par les deux mécanismes suivants :

- *Par coalescence* : La croissance est due à l'adhésion de deux ou plusieurs agrégats élémentaires pour former des granules dont la porosité sera plus importante.
- *Par enrobage* : La croissance est due à l'adhésion de particules élémentaires sur des granules déjà existants afin d'obtenir, des granules moins poreux et plus grands en tailles. Dans ce cas, le nombre de granules diminue alors que celui de particules reste le même.

Certains auteurs [20] ont montré qu'il existe une limite entre la nucléation et la croissance qui se situerait aux environs de 70 % de liant.

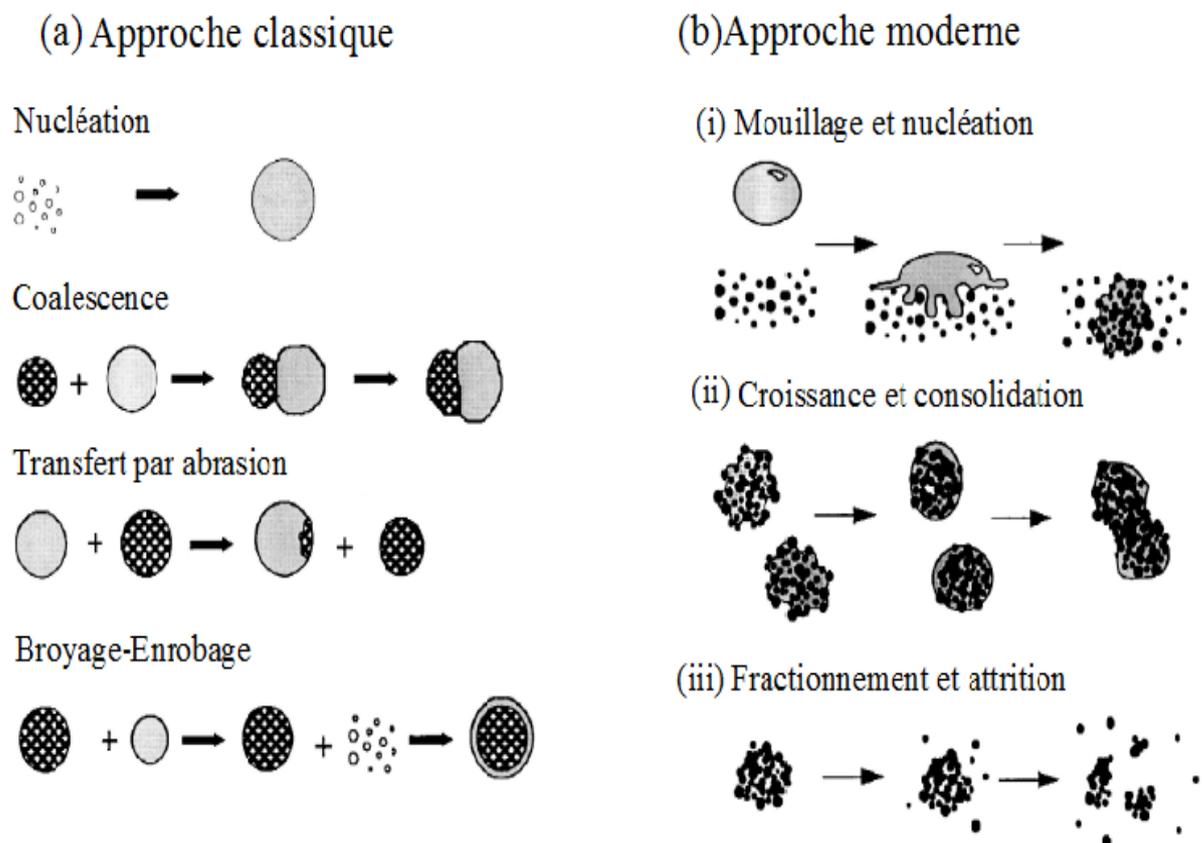


Figure 1.3 : Mécanisme de la granulation humide
(a) Approche classique [20], (b) Approche moderne [21].

1.1.3.2. Approche moderne

L'approche moderne concernant l'augmentation de taille par agglomération a été développée récemment par Iveson et Lister [21].

1.1.3.2.1. Mouillage et nucléation

Dans une opération de granulation humide, c'est la nucléation qui reste l'étape initiale de la formation de grains. Cette étape consiste à former des nucléi à travers la mise en contact de la solution liante avec la poudre sèche.

En se basant sur des expériences faites en lit de poudre tournant, Lister et al. [22] ont montré, pour leur part, que les cinétiques de nucléation dépendent du rapport entre la taille des gouttes et celle des particules. Ils ont montré, en effet, que si la taille des gouttes est supérieure à celle des particules, la nucléation se ferait par immersion des petites particules dans les gouttes et les pores du nucléi deviendront saturés.

Si par contre, la taille des gouttes est inférieure à celle des particules, la nucléation se fera grâce à la distribution des gouttes à la surface des solides [23]. Ainsi donc, la cinétique de mouillage dépend essentiellement de la pénétration du liquide dans le lit de particules comme le montre la Figure 1.4 suivante.

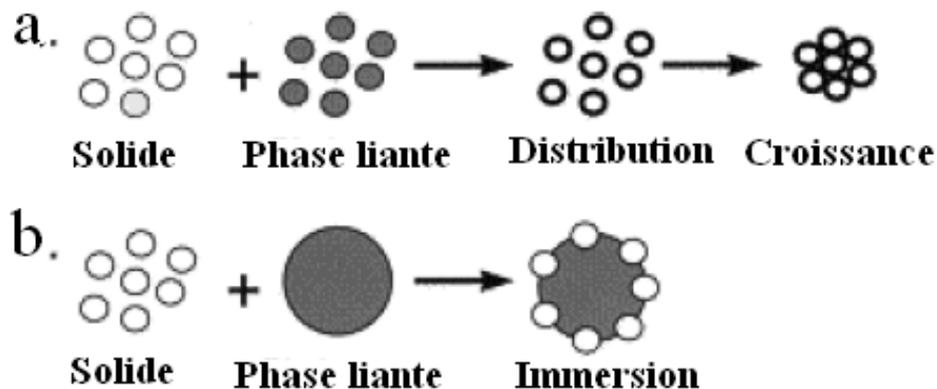


Figure 1.4 : Mécanisme de formation des nucléi: (a) mécanisme de dispersion; (b) mécanisme d'immersion [23].

1.1.3.2.2. Croissance et consolidation

Lors du mouillage initial de la poudre suivi par la formation des premiers nucléi, la consolidation et la croissance des grains auront lieu grâce à la formation des ponts liquides mobiles entre eux. Ce mécanisme est considéré comme une étape déterminante du processus de granulation qui contrôle les propriétés mécaniques des agglomérats lors de la croissance.

En se basant sur la dissipation de l'énergie cinétique des particules par le pont liquide dynamique et afin d'établir les régimes de croissance, Ennis et al. [24] ont proposé un modèle qui décrit l'influence de la viscosité sur la croissance des granulés. Selon ce modèle, la croissance se produit par coalescence de la surface de granulés humides. Ainsi, lorsque deux granulés entrent en collision, la couche de liquide visqueux qui les entoure dissiperait l'énergie d'impact.

En conséquence, si cette énergie est élevée et la couche de liquide visqueuse ne pourrait pas dissiper toute l'énergie mise en jeu, les granulés en collision rebondiraient. En revanche, si toute l'énergie est absorbée les granulés pourraient s'adhérer entre eux. Le nombre de Stocks visqueux (St_v) qui représente le rapport entre l'énergie cinétique des particules en collision et la dissipation visqueuse est donné par la relation suivante :

$$St_v = \frac{4\rho_p d_p U_0}{9\mu_L} \quad \text{Eq. 1.1.}$$

où

U_0 : représente la vitesse relative des particules avant la collision, ρ_p : la masse volumique des granules, μ_L : la viscosité de liquide et d_p : le diamètre de l'agglomérat.

Dans le cas de la granulation humide, en mélangeur-granulateur à haut taux de cisaillement, la vitesse de l'impact U est égale à la vitesse périphérique de l'agitateur :

$$V_{\text{périphérique}} = \pi ND \quad \text{Eq. 1.2.}$$

où

N : représente la vitesse de rotation des pales et D : le diamètre du granulateur.

Pour que les particules s'adhèrent entre elles lors de la collision, le nombre de Stokes visqueux doit être inférieur à une valeur critique. Celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \ln\left(\frac{h}{h_a}\right) \quad \text{Eq1.3.}$$

où

E : représente le coefficient de restitution, h : l'épaisseur de la couche de liquide formée à la surface des particules, h_a : la hauteur caractéristique des aspérités de la surface.

En se basant sur la valeur du nombre de Stokes visqueux, Ennis et al. [24] ont proposé trois régimes de croissance : Ainsi, si :

- $St_v \ll St_v^*$: le régime est non inertiel et la coalescence des granulés aura lieu.
- $St_v \approx St_v^*$: le régime est inertiel où même si certaines collisions sont réussies, la plupart des granulés en collision rebondiraient.
- $St_v \gg St_v^*$: le régime d'enrobage et la croissance des granulés ne pourraient s'effectuer que par enrobage.

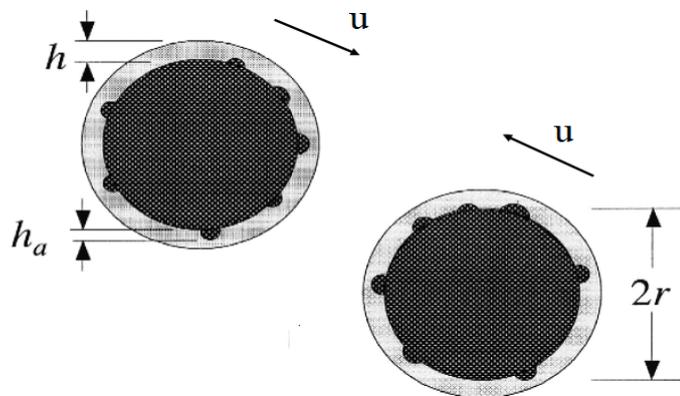


Figure 1.5 : Représentation schématique du modèle de coalescence donné par Ennis et al. [24].

L'application de modèle proposé par Ennis et al. [24] reste limitée et ne prend pas en considération la déformabilité du milieu lors de la collision dans le cas de la granulation humide en mélangeur-granulateur. De plus, les expériences relatives aux collisions entre les granulés secs montrent qu'ils sont déformables. Ce phénomène de déformabilité pourrait, lui aussi, être responsable de la dissipation d'énergie lors des collisions intergranulaires [25,26].

En s'appuyant sur l'approche de Ennis et al. [24], Iveson et Lister [25] ont pu établir une carte correspondant aux différents régimes de croissance. Dans leurs travaux, ils ont pris en considération la déformation plastique des granulés subie lors des collisions (Figure. 1.6). Celle-ci montre que le comportement de croissance des granulés dépend fortement, à la fois, du nombre de déformation St_{def} et du taux de saturation (le pourcentage de volume interstitiel occupé par le liquide). Le nombre de déformation de Stokes est défini comme le rapport entre l'énergie cinétique et la force dynamique des granulés.

La Figure 1.6 montre bien que l'augmentation du nombre de déformation de Stokes (St_{def}) conduirait à une réduction de la plage de variation du taux de saturation qui caractérise le régime de croissance. Cette plage est répartie en sept phases suivantes d'après la carte d'Iveson et al. [26] :

- 1) *Phase de la poudre libre* : elle correspond au mélange de la poudre initiale dont le taux du liant reste très faible.
- 2) *Phase de la nucléation seul* : elle correspond au début d'ajout du liant qui conduirait à la formation des premiers agglomérats appelés nucléi par l'intermédiaire des ponts liquides.
- 3) *Phase de rupture* : elle correspond à la rupture des granulés fragiles sous l'effet de l'agitation mécanique.
- 4) *Phase de la croissance régulière* : C'est la phase la plus importante et elle est caractérisée, à la fois, par des degrés de déformation et des taux de saturation de liquide suffisants pour induire la coalescence des granulés. Dans cette phase, on considère généralement que les agglomérats doivent atteindre des tailles et des qualités suffisamment acceptables.
- 5) *Phase de la croissance par induction* : elle se caractérise par le nombre de déformation de Stokes (St_{def}) de valeurs plus faibles. Ainsi une augmentation du taux de saturation par le liquide sur des particules peu déformables conduirait à une croissance aléatoire dite « induction ».
- 6) *Phase de croissance rapide* : Elle se caractérise par une augmentation brutale du nombre de déformation de Stokes (St_{def}). Dans cette phase, une augmentation dans le taux de saturation provoquerait une étape du mouillage suivie par celle de croissance.

- 7) *Phase de la formation d'une pâte* : elle correspond à un excès de liquide local. Cette étape est à éviter car elle entrainerait la formation de conglomerats de grandes tailles humides et collants.

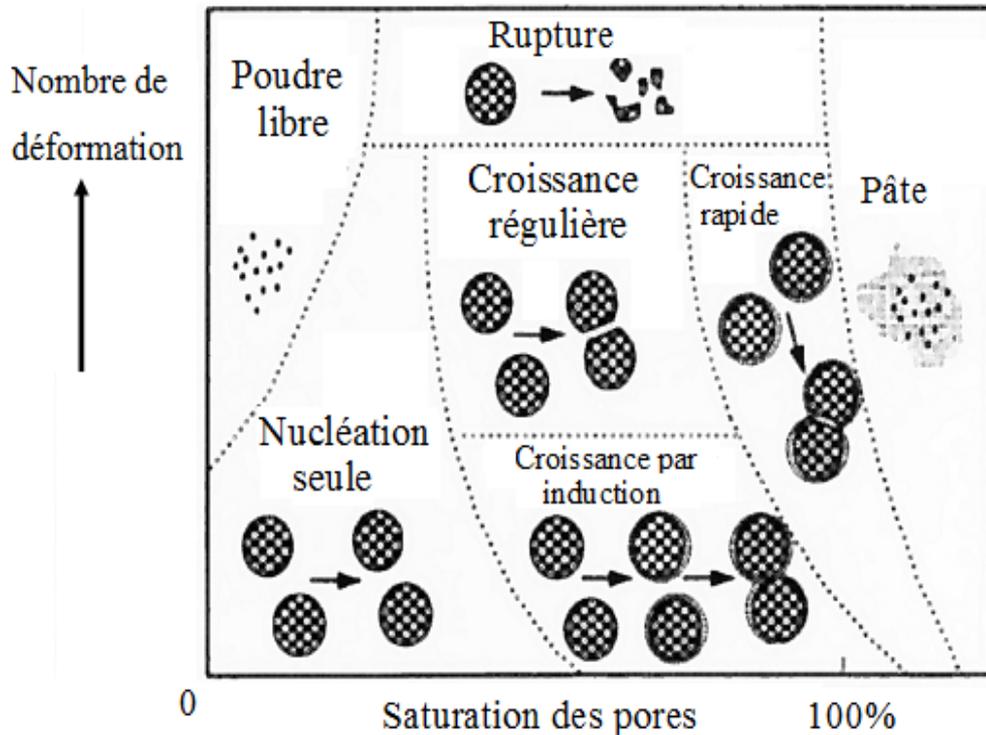


Figure 1.6 : Carte de croissance des grains d'après Iveson et al. [26].

1.1.3.2.3. Attrition et fractionnement

Dans la granulation, l'attrition et le fractionnement des granulés humides constituent la dernière étape. Celle-ci se produit lorsque les forces de rupture, dues aux chocs répétés, sont plus importantes que celles de consolidation des agglomérats humides. La rupture des agglomérats à l'intérieur du mélangeur-granulateur est gouvernée par les forces de cisaillement et la résistance des grains.

En se basant sur des considérations énergétiques, dans le cas de la granulation humide en mélangeur-granulateur, Thornton [27] et Vonk [28] ont pu développer des modèles qui quantifient les phénomènes de rupture grâce à la détermination de la pression de l'impact « σ_{impact} » selon l'équation suivante :

$$\sigma_{impact} = \frac{F}{A} = \frac{4ma}{\pi d_p^2} \approx \frac{2}{3} \rho_a v_{peri}^2 \quad \text{Eq.1.3.}$$

avec

$$v_{peri}^2 = \pi ND \quad \text{Eq1.4.}$$

où

σ_{impact} : la pression de l'impact (kPa)	F : la force d'accélération (kg.m/s ²)
A : la surface projetée de particule (m ²)	d _p : le diamètre de particules primaires (m)
ρ_a : la masse volumique d'agglomérat (kg/m ³)	D : le diamètre du récipient (m)
N : la vitesse de rotation (tr/s)	v _{péri} : la vitesse périphérique (m/s)

Plus la valeur de σ_{impact} est élevée et plus l'attrition est beaucoup plus importante. D'une manière générale, la taille des particules et sa distribution dépendent de la compétition entre la force de désintégration (pression, impact) et la force de cohésion (résistance à la traction des granulés).

Dans ce contexte, la connaissance des mécanismes de rupture permet d'obtenir plus facilement la distribution de taille plus resserrée.

1.1.4. Facteurs influençant la granulation humide

Le processus de la granulation humide est complexe et peut être influencé par plusieurs facteurs. Dans cette section, nous jugeons utile de discuter certains effets liés aux paramètres du procédé, aux propriétés de la solution liante et aux propriétés physiques du solide.

1.1.4.1. Effet de la vitesse de rotation du mélangeur

D'après certains auteurs, en particulier Oulahna [29] ; Vialatte [30] et Knight [31], la vitesse de rotation du mélangeur semble être le paramètre clef dans le contrôle de la croissance des particules. En effet, ce paramètre affecte directement les propriétés des granulés à l'intérieur du granulateur-mélangeur. Son choix est important dans la prévision de la stabilité de l'opération de la granulation humide en mélangeur-granulateur.

Malgré l'importance de ce paramètre, la littérature scientifique offre seulement peu de travaux relatifs à ce sujet. Toutefois, les quelques résultats expérimentaux publiés montrent globalement que l'augmentation de la vitesse de rotation du mélangeur conduit à l'augmentation du taux de croissance des granules due, non seulement, à l'augmentation de la surface de contact, mais aussi aux collisions entre les différentes particules [32].

Dans le même contexte, Knight et al [31] ont montré clairement que le choix de la vitesse de rotation du mélangeur dépendrait essentiellement de l'équipement et de la formulation des produits mis en jeu. Cependant, la vitesse de rotation du mélangeur ne doit pas dépasser au-delà d'un seuil afin d'éviter de réduire le taux de croissance des granules à travers le phénomène de rupture.

1.1.4.2. Durée de granulation

La durée de l'opération de la granulation est l'un des paramètres les plus importants dans le processus de la granulation humide en mélangeur-granulateur. C'est pourquoi son contrôle devient donc nécessaire. Selon Schaefer [33], la force des granules augmente par densification progressive au fur et à mesure que la durée de l'opération de la granulation reste prolongée.

Le processus de densification conduit donc à une réduction de la porosité de granules, à une augmentation en emballage primaire de particules et au transport du liant à la surface de granules. Pour leur part, Fu et al. [34] ont noté que la porosité de granules humides réduit avec la durée de l'opération de granulation due essentiellement aux processus de consolidation ou de densification.

Dans le même contexte, Fu et al. [35] ont étudié l'effet de la durée de l'opération de granulation sur la rupture des granules humides. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté une relation proportionnelle entre la vitesse critique d'impact exigée pour la rupture et la durée de l'opération de granulation.

1.1.4.3. Concentration du liant

L'augmentation de la concentration du liant en solution, lors de la granulation, peut conduire aux effets suivants :

- La modification des propriétés de la solution (viscosité, tension superficielle);
- L'augmentation de la matière sèche dans les ponts liquides.

Dans leur étude relative à l'effet de la viscosité du liant (en changeant la concentration) sur la granulation du monohydrate de lactose dans un mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement, Eliassen et al. [36] ont constaté que le liant de basse viscosité réduit la force des granulés et les rendent plus susceptibles du morcellement durant le procédé de granulation.

De leur côté, Keningley et al [37] se sont intéressés à examiner l'interaction de la viscosité du liant et la taille des particules primaires sur la taille des granulés préparés par granulation humide en mélangeur-granulateur. Les résultats obtenus ont montré qu'une viscosité critique du liant de l'ordre de 1 Pa.s est nécessaire pour pouvoir former des granulés ayant une taille donnée. De plus, une augmentation dans la taille des particules primaires entrainerait une augmentation de cette valeur de la viscosité critique.

Van den Dries et al. [38] ont constaté que la viscosité du liant a une influence plus importante sur la rupture et l'homogénéité des granulés. Ainsi, une viscosité élevée conduirait à la formation de granulés plus résistants grâce à la réduction des phénomènes de rupture à l'intérieur du mélangeur-granulateur.

1.1.4.4. Quantité de la solution liante

Il a été montré antérieurement que l'augmentation du taux de mouillage pourrait faciliter le réarrangement des particules et donc la densification à travers la diminution des frictions interparticulaires à l'intérieur des agglomérats. Ceci se traduit par un accroissement de la vitesse de consolidation. Selon Hoornaert et al. [39], plus le taux de mouillage est important et plus les granulés sont déformables et se densifient plus vite.

1.1.4.5. Taille initiale des particules

En granulation humide, le diamètre moyen des particules primaires a une influence primordiale. Une étude approfondie, relative à l'effet du diamètre moyen des particules primaires établie par Saleh et al. [40], a démontré que la réduction du diamètre moyen des particules entrainerait l'augmentation des frictions interparticulaires. Ceci a pour effet une diminution de la mobilité des particules à l'intérieur des granulés et donc un ralentissement de la densification de ces granulés.

Dans une autre étude, Johansen et Schæfer [41] se sont intéressés à étudier l'influence de la taille initiale des particules et de la viscosité du liant sur le mécanisme de croissance. A travers les résultats obtenus, il a été remarqué que la taille initiale des particules pourrait affecter considérablement la viscosité critique nécessaire pour assurer la croissance des granulés.

En guise de conclusion, ces auteurs ont conclu que les mécanismes de formation et de la croissance des agglomérats, par granulation humide en mélangeur-granulateur, dépendent fortement des interactions entre la taille initiale des particules et la viscosité du liant.

1.1.5. Avantages et inconvénients du mélangeur granulateur

Le mélangeur-granulateur à taux de cisaillement élevé offre de nombreux avantages tels que [12] :

- Opération de courte durée,
- Faible consommation de la solution liante comparée à la granulation en lit fluidisé,
- Possibilité de granuler des poudres cohésives, pratiquement difficiles à fluidiser et à agglomérer en lit fluidisé,
- Possibilité de contrôler la porosité des agglomérats en faisant varier la vitesse de rotation ainsi que le temps de mélange,
- Production des agglomérats plus gros et plus compacts que ceux pouvant être obtenus en lit fluidisé.

En revanche, ce procédé reste confronté à certains inconvénients notamment :

- Dégradation mécanique des granulés et des particules fragiles sous l'effet de l'agitation,
- Difficulté de contrôler le processus de granulation telle que la quantité de liquide critique. Ce phénomène peut conduire au sur-mouillage (prise en masse) et par conséquent à une granulation non contrôlée.

1.2. Structure et modification des argiles

1.2.1. Description des argiles

1.2.1.1. 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 [42].

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 [43].

1.2.1.2. 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 [44,45]

- ❖ 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.

1.2.1.2.1. Structure de la montmorillonite

D'après Hofmann et Marshall [46, 47], 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 1.7).

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancé 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.

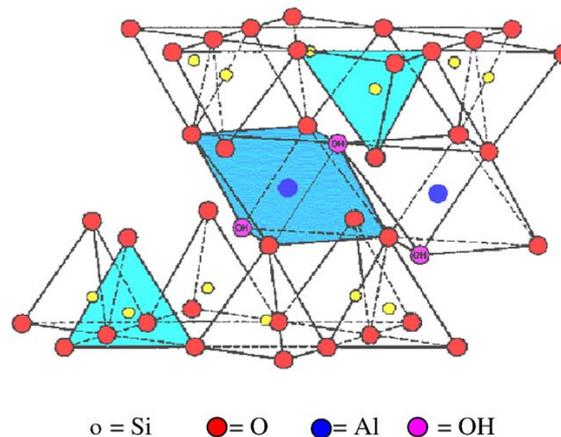


Figure 1.7 : Structure de la montmorillonite [47]

1.2.1.2.2. 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 1.8. 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 [48].

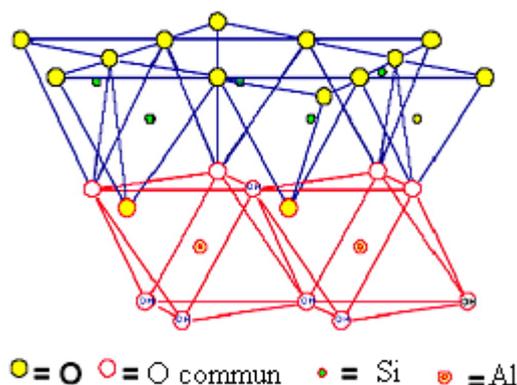


Figure 1.8 : Structure de la kaolinite [47].

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.

1.2.2. 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 [47].

1.2.2.1. 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 [49-53].

Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels (inorgano-argileux) qui se caractérisent 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).

Par ailleurs, la modification des argiles par les composés organométalliques conduit à des argiles modifiées avec des propriétés adaptées à l'objectif d'utilisation du matériau traité notamment dans l'augmentation des propriétés d'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques. Cette nouvelle génération d'argiles modifiées appelée complexes organo-inorgano-argileux COIA (Figure 1.9) a suscité l'intérêt de beaucoup de chercheurs en raison de leurs nouvelles propriétés adsorptives et leurs caractéristiques structurelles [54-57].

De nombreux travaux sur les argiles modifiées montrent que les caractéristiques structurelles de ces complexes COIA dépendent essentiellement du type et des conditions de l'intercalation [54, 55,57]. C'est ainsi que plusieurs auteurs (Zielke et al. [58] ; Michot et al. [59] ; Srinivasan et Fogler [60, 61], Montarges et al [62], Jiang et al. [56], Bouras et al. [63,64]) ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur l'application de plusieurs matériaux COIA (smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques) de natures différentes dans les tests d'adsorption de certains composés phénolés. Il a été montré ainsi, à travers les différents résultats obtenus, que :

- ❖ la co-adsorption de toutes ces argiles intercalées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs en poudre utilisés jusqu'ici.
- ❖ plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie de l'adsorbant sont élevées.
- ❖ les complexes organo-inorgano-argileux (COIA) adsorbent plus et sont plus efficaces que les complexes inorgano- argileux (CIA) et les organo-argileux (COA).

- ❖ l'adsorption sur ces différentes matrices (COIA) n'est pas fonction de la surface spécifique comme dans le cas du charbon actif.
- ❖ la réactivité des polluants organiques utilisés varie en fonction de l'agent intercalant et de la nature des chaînes hydrocarbonées co-insérés.

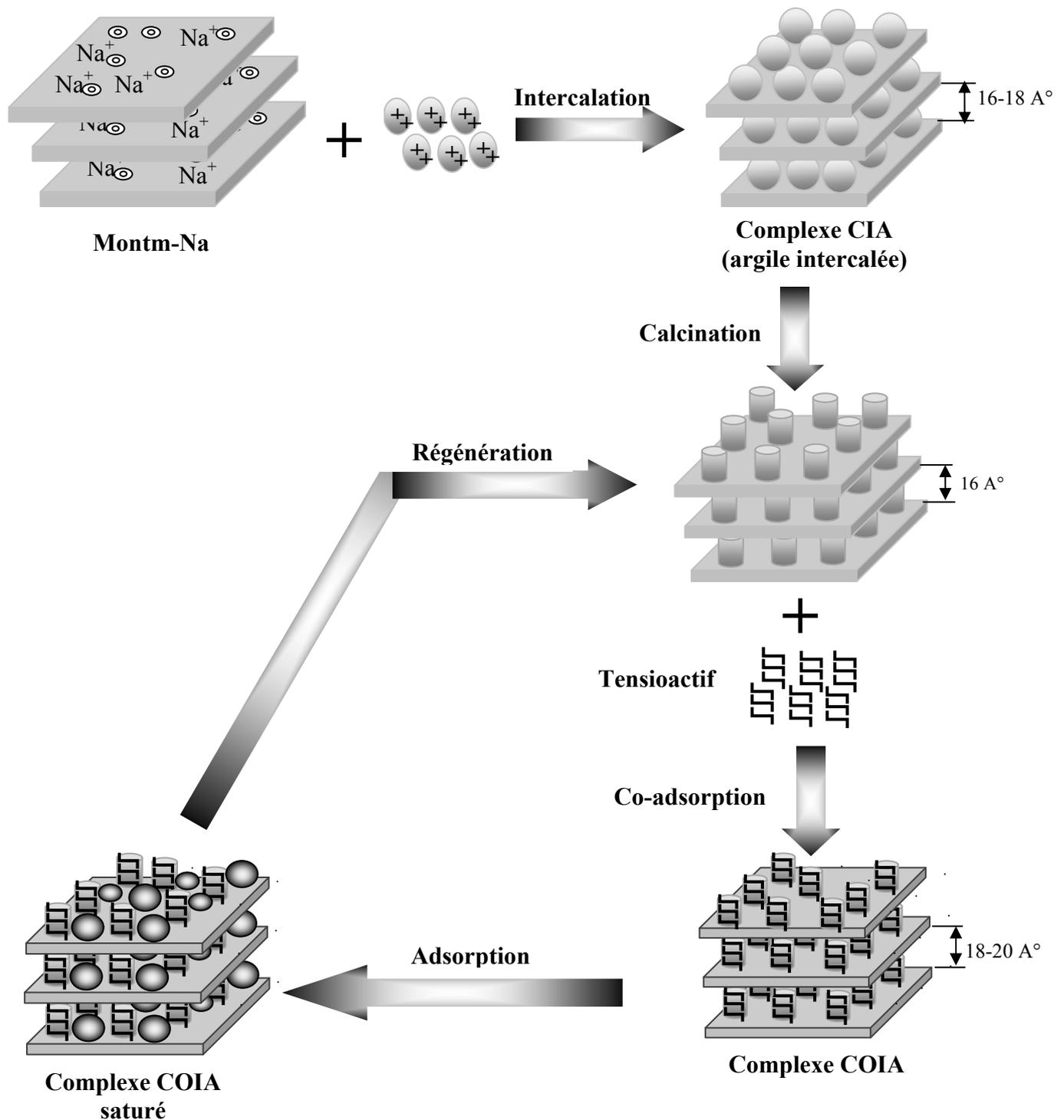


Figure 1.9. Méthode de préparation des argiles pontées [65].

1.2.2.2. 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 [66,67].

Dans ce même contexte, Christidis et al. [68] 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.

1.2.3. Adsorption sur les argiles

1.2.3.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène complexe au cours duquel des solutés nommés adsorbats présents dans une phase fluide, liquide ou gazeuse, viennent se fixer sur la surface interne d'un solide poreux appelé adsorbant (sol, charbon actif, zéolite, oxyde métallique, résidus divers). La relation adsorbant-adsorbât peut être schématisée de la manière suivante :



Les forces mises en jeu lors de l'adsorption sont des interactions de natures physiques (physisorption) ou chimiques (chimisorption) selon les natures de l'adsorbant et des adsorbats [69].

- ✓ **L'adsorption physique** (ou physisorption) met en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie telles que les liaisons de Van der Waals ou électrostatiques. Les interactions sont réversibles et ce type d'adsorption n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

- ✓ **L'adsorption chimique** (ou chimisorption) est basée sur des forces de natures covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant dont les effets sont souvent irréversibles. En outre, la chimisorption est plus exothermique que la physisorption (40 à 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Bien que cette distinction soit conceptuellement utile, il est impossible d'évoquer un type d'adsorption de manière univoque, les deux phénomènes étant simultanés [69].

1.2.3.2. Transport dans les adsorbants et cinétique d'adsorption

Le transfert et l'adsorption d'un soluté sur la surface interne de l'adsorbant d'après Weber et Smith [70], s'effectuent selon une succession de quatre principales étapes comme l'indique la Figure 1.10 :

- Première étape : Transfert du soluté de la phase liquide externe vers le film de liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
- Seconde étape : Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant
- Troisième étape : Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Chacune de ses étapes peut contrôler la cinétique globale d'adsorption et peut être limitante. De plus, plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes discontinus permet d'identifier la ou les étape (s) limitante (s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

1.2.3.2.1. Transfert externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide.

L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant. L'expression cinétique très souvent citée et utilisée pour décrire l'étape de diffusion externe est celle du modèle de transfert de masse basé sur la loi de Fick, donnée par la relation suivante [71]:

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k_f \left(\frac{a}{V} \right) t = k'_f t \quad \text{Eq.1.5.}$$

où

C_e : représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L), a : aire de l'interface solide/liquide (m^2), V : volume de solution (L) et k_f : coefficient de transfert externe ($m \cdot \text{min}^{-1}$).

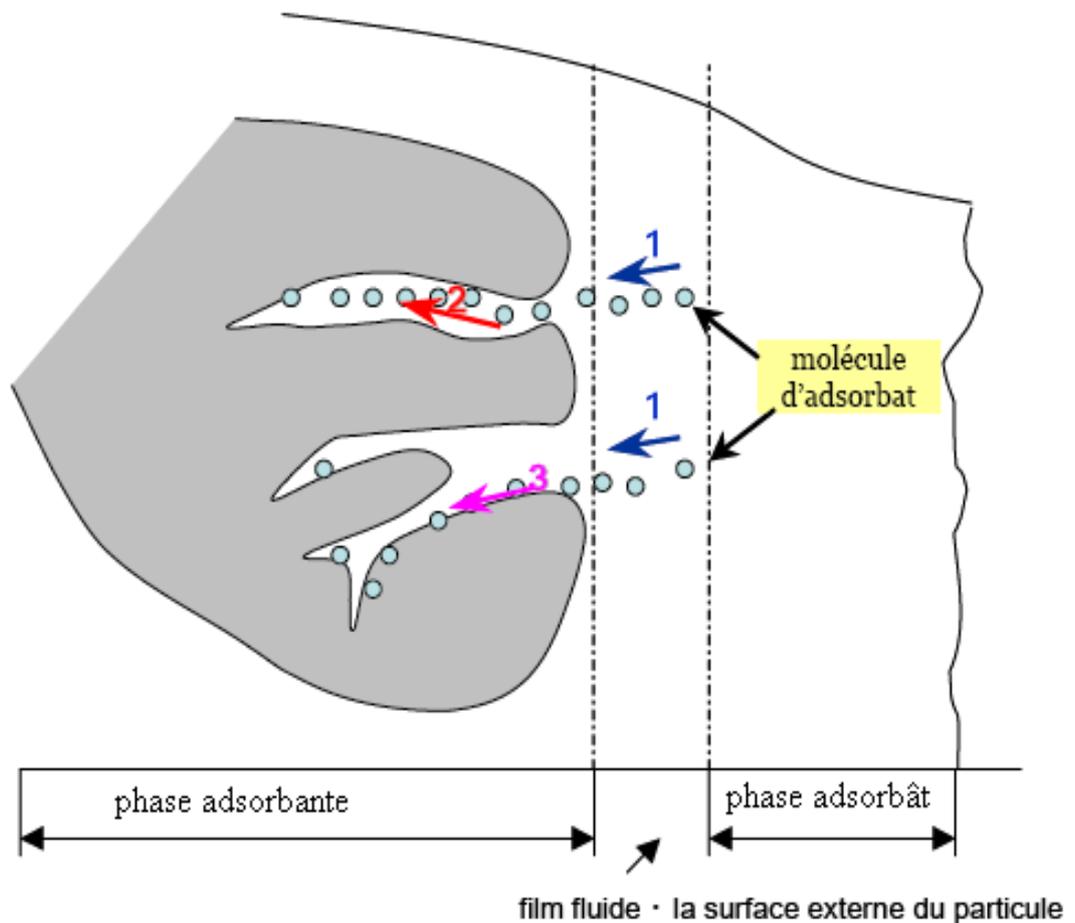


Figure 1.10 : Les quatre étapes de l'adsorption d'après Weber et Smith [70].

1.2.3.2.2. Transfert intra-particulaire

Dans le cas du transfert de matière interne, le soluté migre d'abord à l'intérieur des pores, au sein du liquide intraparticulaire avant d'être adsorbé. Cette diffusion est fonction de plusieurs paramètres notamment ceux liés aux diamètres des pores de l'adsorbant et à la taille de l'adsorbat.

En adaptant cette approche, Weber et Morris [72] se sont parvenus à déterminer la vitesse d'adsorption de certains composés aromatiques simples sur charbon actif en appliquant la relation suivante :

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad \text{Eq. 1.6.}$$

où

q_t : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg.g^{-1}) et k_p : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$).

1.2.3.2.3. Réaction de surface

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Les modèles les plus souvent cités dans la bibliographie sont ceux liés aux lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, développée par Lagergren [73], est de la forme:

Eq 1.7.

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

où

q_e et q (mg/g) représentent respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » ; k_1 (min^{-1}) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de Ho [74] est la suivante :

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq.1.8.}$$

où

k_2 (mg/g. min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

1.2.3.3. Equilibres et isothermes d'adsorption du soluté en système simple

Les isothermes d'adsorption correspondent à l'état d'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration en phase liquide C_e et la concentration en phase solide q_e obtenue après un temps de contact supposé infini.

L'utilisation d'isothermes d'équilibre permettra de diagnostiquer la nature du phénomène de l'adsorption. Selon la classification de l'IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) [75], cinq formes d'isothermes peuvent être distinguées dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse (Figure 1.11). Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique. Lorsqu'il s'agit d'une adsorption d'un soluté unique en solution aqueuse, l'isotherme suit très souvent le comportement de type Langmuir ou Freundlich.

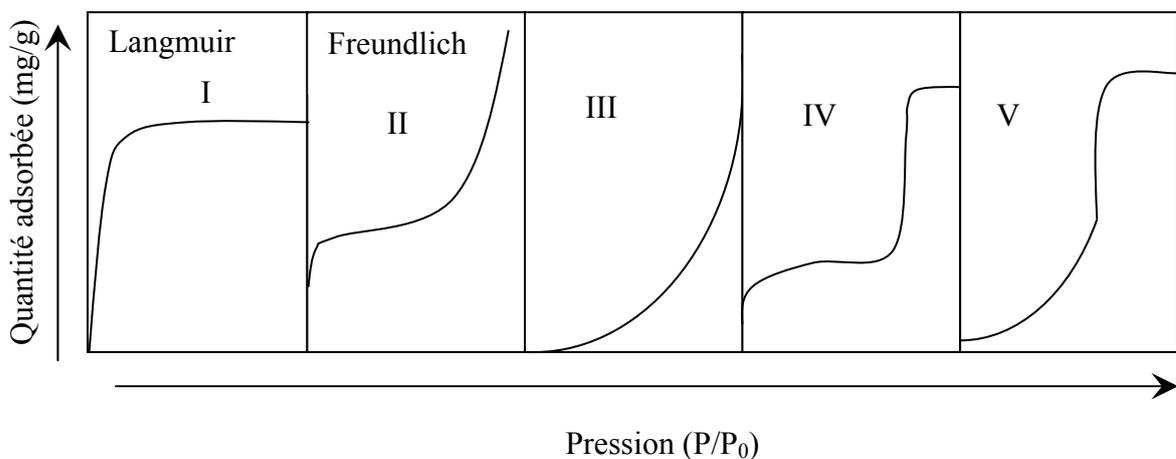


Figure 1.11 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon IUPAC [75].

1.2.3.3.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [76]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

Eq.1.9

$$q_e = K_F C_e^n$$

Le coefficient K_f donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$) [77].

1.2.3.3.2. Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [78].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Énergies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq. 1.10.}$$

où

q_m représente la capacité maximale d'adsorption et K_L correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

Certains auteurs définissent le rapport R_L (Eq. 1.11.) comme une grandeur sans unité. Ainsi, l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et elle est d'autant plus défavorable pour des valeurs de R_L tendant vers 1 ($R_L \rightarrow 1$) [79]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq.1.11.}$$

1.2.3.4. Adsorption compétitive en systèmes multi-composés

De nombreux modèles ont été proposés, non seulement pour représenter l'adsorption compétitive de plusieurs solutés, mais surtout pour évaluer les modifications des capacités maximales d'adsorption [80,81]. Ces modèles qui sont purement théoriques dérivent le plus souvent des relations d'équilibre pour les systèmes monocomposés simples.

L'application des différents modèles de compétition existants nécessite préalablement la détermination des paramètres d'équilibre comme q_{mi} et $K_{L,i}$ (paramètres de l'isotherme de Langmuir) ou $K_{f,i}$ et n_i (paramètres de l'isotherme de Freundlich) de chaque adsorbat présent en solution. C'est pourquoi ces modèles ne sont utilisables que pour les composés obéissant individuellement à l'isotherme en solution monocomposé simple.

L'objectif de ce paragraphe est donc de présenter les modèles les plus communément cités dans la littérature scientifique ainsi que les bases théoriques sur lesquelles ils reposent.

1.2.3.3.1. Modèle compétitif de Freundlich

Ce modèle compétitif qui dérive directement de l'équation de Freundlich a été développé et utilisé par Sheindorf et al. [82]. Ces auteurs ont présenté l'équation compétitive de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i-1} \quad \text{Eq.1.12.}$$

où

K_i , n_i : représentent les constantes de Freundlich du composé i en systèmes monocomposés simples ; N : représente le nombre de composés présents dans le mélange et a_{ij} : coefficient de compétition.

Dans ce contexte, certains auteurs [80,83] ont observé une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les concentrations d'équilibres calculées par ce modèle pour plusieurs mélanges binaires utilisés.

Néanmoins, cette relation nécessite de nombreuses expériences afin de déterminer les coefficients a_{ij} , qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j .

1.2.3.3.2. Modèle compétitif de Langmuir généralisé

Ce modèle a été proposé initialement par Butler et Ockrent [84] puis par Markham et Benton [85], pour des mélanges gazeux, avant d'être étendu au cas des liquides. Le modèle a pour équation :

$$q_{ei} = q_{mi} \frac{k_{Li} C_{ei}}{1 + \sum_{j=1}^N k_{Lj} C_{ej}} \quad \text{Eq.1.13.}$$

où

C_{ei} : représente la concentration en phase liquide du composé i (mg/L) ; q_{ei} : concentration en phase solide du composé i (mg/g) ; q_{mi} , K_{Li} : constantes de Langmuir du composé i en solution simple et N : nombre de composés présents dans le mélange.

Ce modèle est appliqué uniquement à des mélanges dont les solutés sont pris séparément et obéissant au modèle non compétitif de Langmuir (surface d'adsorption homogène) [86].

Malgré sa facilité d'emploi, ce modèle ne décrit, malheureusement pas, de façon totalement satisfaisante les équilibres d'adsorption de certains mélanges utilisés à base de colorants basiques [87], de certains composés phénoliques [88] et métaux lourds [89].

1.2.3.3.3. Modèle compétitif de Langmuir généralisé avec interaction

Le modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction a été proposé par McKay et Al-Duri [90] en introduisant un facteur appelé facteur d'interaction η dont l'équation suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_m K_{l,i} (C_e / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,i} / \eta_i)} \quad \text{Eq 1.14.}$$

Où

η_i : représente le facteur d'interaction de soluté i en compétition avec le soluté j.

L'utilisation de cette relation nécessite d'effectuer de nombreuses expérimentations afin de déterminer les facteurs d'interaction η_i qui décrivent l'inhibition de l'adsorption du composé i par le composé j [87].

1.2.3.5. Facteurs influençant l'adsorption

La capacité et la cinétique d'adsorption d'un adsorbant pour un micropolluant donné dépendent de plusieurs facteurs à savoir :

- la nature de l'adsorbât ;
- les propriétés de l'adsorbant ;
- les caractéristiques du milieu.

1.2.3.5.1. Nature de l'adsorbat

La capacité d'adsorption d'un soluté est, d'une manière générale, inversement proportionnelle à sa solubilité dans le solvant à partir de laquelle l'adsorption se produit. Une solubilité plus forte se traduit, dans la plupart des cas, par des forces plus importantes reliant le soluté au solvant et qui conduirait à une adsorption plus faible.

La taille de la molécule (ou la masse molaire) a également un effet plus important sur le taux d'adsorption puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les pores les plus petits [91].

A partir des études effectuées par certains auteurs (Mattson et Mark [92], Weber [93] ; Bouabane [94]) sur des acides aliphatiques, des alkylbenzènes et des alcools, ont montré que l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire rend la molécule plus hydrophobe et donc plus adsorbable. Par contre en présence de groupements fonctionnels polaires, les molécules deviennent plus hydrophyles et alors moins facilement adsorbables.

1.2.3.5.2. Propriétés de l'adsorbant et caractéristiques du milieu

L'adsorption d'un soluté en milieu aqueux est fortement liée aux paramètres suivants :

- l'aire spécifique et la porosité de l'adsorbant [95].
- le pH et la force ionique de la solution aqueuse qui modifient la solubilité et le degré de dissolution des solutés polaires [96, 97].
- la température du milieu : son augmentation entraînera une augmentation de la capacité d'adsorption [97].
- la concentration des solutés à adsorber et celle du matériau adsorbant. Dans ces conditions, la présence de co-adsorbats modifie l'équilibre d'adsorption [97,98].

1.2.3.6. Adsorption dynamique en système continu

Dans le cas de l'adsorbant en lit fixe, l'adsorbant est un garnissage granulaire au travers duquel passe l'eau à traiter. L'écoulement peut être ascendant via une pompe ou descendant par gravitation. Le suivi de la concentration en sortie du lit fixe permet de tracer la courbe de fuite appelée aussi courbe de percée (Figure 1.12).

L'examen d'une courbe de percée met en évidence deux caractéristiques particulièrement importantes :

- Le temps d'une courbe de percée en t_p , qui correspond au temps à partir duquel le lit commence à être saturé. Dans ce cas, la concentration de sortie atteint la limite fixée ;
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

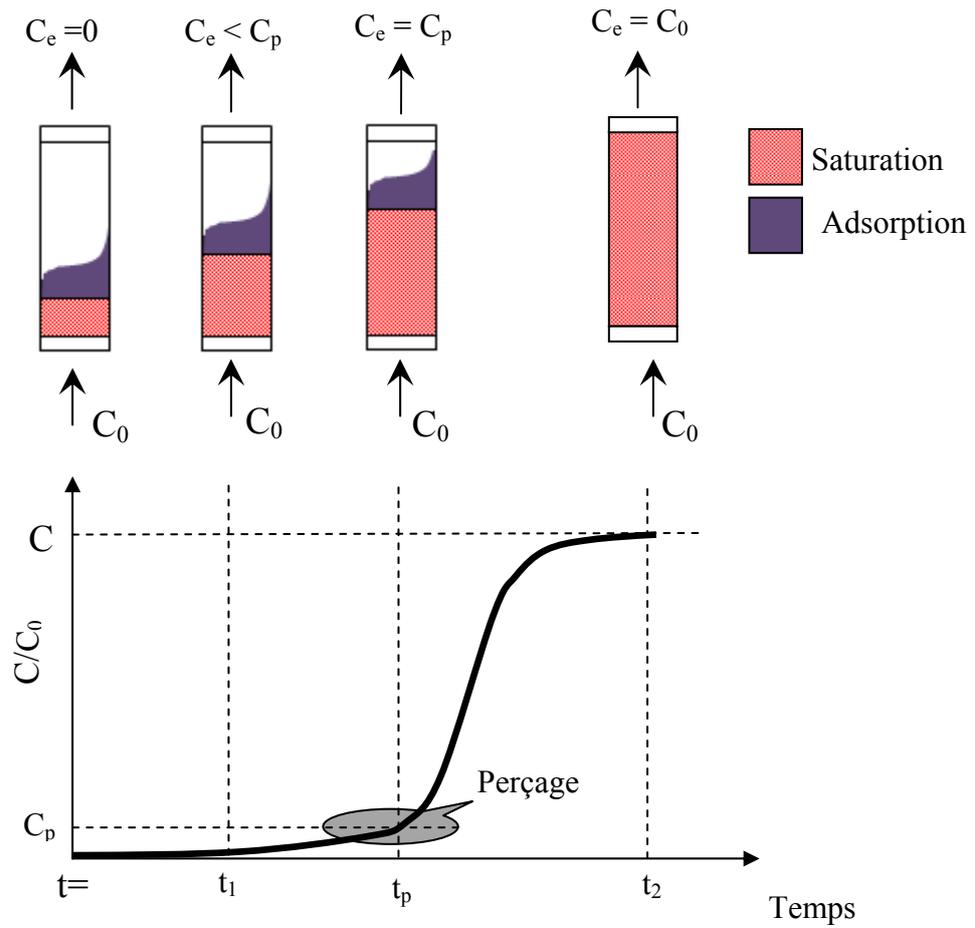


Figure 1.12 : Suivi de l'adsorption en lit fixe.

L'allure de la courbe de percée dépend de plusieurs facteurs que nous citons comme suit:

- ❖ Equilibre d'adsorption ;
- ❖ Cinétique d'adsorption ;
- ❖ Paramètres hydrodynamiques du réacteur.

A ce stade, il est important de noter que les paramètres influençant l'équilibre de l'adsorption dynamique en lit fixe sont les mêmes que ceux développés précédemment dans le cas des réacteurs discontinus.

1.2.3.7. Modèles d'adsorption dynamique en lit fixe

La prédiction de courbe percée (profil de la concentration en fonction du temps) pour un effluent présente une étape très importante pour une conception réussie d'un processus d'adsorption dynamique en lit fixe. Parmi les différents modèles de prédiction de courbe de percée, nous pouvons citer les deux modèles suivants :

1.2.3.7.1. Modèle de Yoon et Nelson

Yoon et Nelson ont établi en 1984 [99] un modèle théorique afin de prévoir les courbes de percée lors de l'adsorption dynamique en phase gazeuse. Ce modèle repose sur l'hypothèse suivante : la probabilité d'adsorption des molécules d'adsorbat sera affectée avec l'encombrement de l'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption dans un système monocomposé simple, l'équation du modèle de Yoon et Nelson s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(K_{YN} t - \tau K_{YN}) \quad \text{Eq.1.15.}$$

où

K_{YN} : représente la constante de réaction et τ : le temps auquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne (h).

Le calcul des courbes de percées théoriques nécessite la détermination de K_{YN} et τ pour le soluté à adsorber. Ces valeurs peuvent être déterminées expérimentalement.

1.2.3.7.2. Modèle de Thomas

Le second modèle, le plus communément utilisé pour décrire le comportement du processus de l'adsorption dynamique en lit fixe, est celui de Thomas (1944) [96]. Les interactions adsorbat-adsorbant dans cette approche sont modélisées par l'équation de Langmuir. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est limitée par la surface du matériau, c'est-à-dire le transfert de masse externe. Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_0 m}{Q} - K_{th} C_0 t \right)} \quad \text{Eq.1.16.}$$

où

K_{th} : représente la constante de Thomas (en mL/min.mg) ; q_0 : la concentration maximale en soluté à la surface du matériau adsorbant (mg/g) et Q : le débit volumique d'alimentation de l'effluent (mL/min).

1.2.4. Utilisation des argiles pontées en adsorption

Les études relatives à l'adsorption des micropolluants organiques et/ou inorganiques sur les différentes familles des argiles pontées sont nombreuses. Ces expériences de sorption consistent, en général, à mesurer dans les réacteurs fermés, la quantité de micropolluants restant en solution après interaction avec l'adsorbant (argile pontée). Dans ces différents essais, de nombreux paramètres (notamment le pH, la température, la nature et le type d'argile pontée ainsi que celle de micropolluant) ont été pris en compte.

Nous rapportons brièvement, dans ce qui suit, quelques résultats obtenus dans des études relatives à l'adsorption de certains micropolluants organiques sur différents types d'argiles pontées :

Montarges et al. [101] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés (4-monochlorophénol et 2,5-dichlorophénol) sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés comme références. De plus, il a été montré que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans une autre étude consacrée à l'adsorption des composés phénoliques sur des complexes organo-inorgano-argileux (COIA), Jiang et al. [102] ont montré que le phénol s'adsorbe beaucoup plus sur ces matrices COIA en comparaison avec les complexes inorgano- argileux (CIA) et les organo-argileux (COA).

Pour sa part, Zeng [103] a étudié l'influence du pH sur l'adsorption d'un colorant réactif (rouge réactif X-3B) sur quatre types d'argiles inorgano-organiques (*montm-CTAB-Ca*, *-Mg*, *-Fe*). A travers les résultats obtenus, il a conclu que cette sorption dépend à la fois du pH et des propriétés physico-chimiques des suspensions argileuses utilisées. En particulier, il a montré que dans la zone de pH 3-11 :

- L'adsorption du rouge réactif X-3B, est régie par un mécanisme d'interactions hydrophobes entre les groupements fonctionnels du tensioactif et ceux des molécules du colorant ;
- Les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de la suspension d'argile est plus faible. Par ailleurs et pour un même pH, les quantités fixées par l'argile brute sont nettement inférieures à celles retenues par les quatre types d'argiles pontées utilisées.

De leur côté, Zhou et al. [104] ont observé que l'adsorption du p-nitrophénol par une montmorillonite modifiée par le tensioactif HDTMA⁺ n'est satisfaisante que pour des valeurs de pH (7,15-7,35) proches de la valeur du pKa de p-nitrophénol.

Dans un autre laboratoire, Bouras et al [63] ont étudié l'adsorption du diuron et ses sous produits de dégradation (herbicides sur trois matrices adsorbantes de type COIA. A travers les résultats obtenus, il a été montré que l'adsorption en général n'est pas fonction de la surface spécifique mais plutôt de la chaîne organophile CTA et du type de cations hydroxy métalliques intercalants.

Pour leur part, Zermane et al [105] se sont intéressés à l'élimination des acides humiques dans une eau saline sur deux types d'argiles organo-inorganiques (montm-K-CTAB et montm-Al₁₃-CTAB). A partir d'une étude cinétique (concentration initiale C₀ de l'ordre de 5mg/L) ils ont montré que la montm-Al₁₃-CTAB présente des rendements d'élimination plus élevés (70%) par rapport au montm-K-CTAB qu'ils ont attribué à la différence dans les structures des deux types d'argiles pontées utilisés.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

2.1. Préparation des adsorbants

2.1.1. Purification et homoionisation sodique de la montmorillonite

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). En raison de la présence de certaines phases cristallines (comme le quartz, le feldspath, la calcite), cette bentonite devrait d'abord être purifiée selon la méthode décrite antérieurement par Bouras et al.[63, 106]. Cette technique de purification consiste à disperser une masse donnée m (g) de bentonite brute naturelle dans un volume d'eau Milli-Q V (mL) avec un rapport solide/liquide d'environ 4%. Le mélange est agité pendant 4 heures, à température ambiante, jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Afin d'imposer la présence d'un seul type de cation dans l'espace interfoliaire, les échantillons sont mis en suspension dans une solution de chlorure de sodium NaCl (1M). Pour cela, la procédure du cycle (agitation/ décantation) des suspensions argileuses dans des solutions de NaCl a été suivie afin d'obtenir la montmorillonite homoionique sodique symbolisée par montm-Na [63,106].

Au terme de plusieurs traitements successifs avec les solutions NaCl, les chlorures sont éliminés, par la suite, grâce à une série de 5 lavages avec l'eau Milli-Q dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2L) jusqu'à la non décantation des suspensions montmorillonitiques. Selon la loi de Stokes, la séparation de la fraction argileuse dont la taille est inférieure à $2 \mu\text{m}$ pourra être obtenue par siphonage des dix premiers centimètres après huit heures de repos des différentes suspensions à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. Par la suite, le reste de la suspension est reconstitué de nouveau avec un même volume d'eau Milli-Q et ré-agité pendant 15 minutes.

Cette opération est réalisée plusieurs fois jusqu'à l'épuisement de la fraction montmorillonitique. Chaque fraction siphonnée est lavée par l'eau Milli-Q puis séparée par centrifugation à grande vitesse pendant 15 minutes afin d'éliminer tous les sels résiduels existants.

Par la suite, les montmorillonites sodiques ainsi obtenues (montm-Na) sont placées dans des membranes à dialyse et plongées dans des récipients d'eau Milli-Q. Grâce à la diffusion, (basée sur la loi de diffusion de Fick), les ions chlorures traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celles-ci soient égales.

Les ions chlorures encore présents sont totalement éliminés au terme de quatre renouvellements successifs de l'eau Milli-Q toutes les 24 heures. Le contrôle des ions Cl⁻ est assuré par l'absence de précipité blanc en utilisant le test au nitrate d'argent. La fraction argileuse montm-Na est ensuite, séchée à 40 °C pendant 72 heures.

2.1.2. Procédure de préparation de l'argile pontée

2.1.2.1. Complexes inorgano-argileux (CIA)

La procédure de préparation de la solution pontante fournissant les polymères hydroxy-aluminiques de formule $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ notés Al₁₃ consiste à titrer goutte à goutte (1,5 ml/min) une solution de chlorure d'aluminium (AlCl₃.6H₂O) de concentration définie (0.5 M) par une solution de NaOH de concentration (0.22 M) sous agitation intense [57,63].

A la fin de la titration, la solution finale intercalante de rapport molaire OH/Al=2 obtenue reste soumise encore à une agitation pendant 3 heures puis laissée au repos 48 heures pour vieillissement et maturation.

Après maturation, cette solution intercalante est ensuite ajoutée goutte à goutte (8.1 mL/min) à une suspension de montm-Na (0.5 %) avec un rapport Al/argile = 4 mmoles/g à pH=4. L'argile intercalée ainsi obtenue symbolisée par montm-Al₁₃ est filtrée sous vide, lavée plusieurs fois à l'eau Milli-Q puis séchée à 40 °C.

2.1.2.2. Complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP)

La procédure suivie dans la synthèse du complexe organo-inorgano-argileux est basée sur la co-insertion des molécules du tensioactif cationique (CTAB) sur les piliers des espaces interfoliaires du complexe inorgano-argileux selon les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement [57]:

- Rapport molaire (montm- Al/CTAB) : 5 mmoles/g.
- Concentration massique de la suspension (montm-Al₁₃): 0,5%.
- Concentration massique de la solution CTAB : 2 g/L.

La manipulation consiste à préparer une suspension de 0,5 % en dispersant une masse m (g) de la montm- Al₁₃ dans un volume V (mL) d'eau Milli-Q.

Le traitement de la suspension montm-Al₁₃ avec la solution de CTAB (2g/l) est réalisé avec un débit de 10,5 ml/min en utilisant une pompe péristaltique. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique. Après co-intercalation, le mélange est laissé sous agitation encore pendant trois heures de contact. La montmorillonite inorgano-organique solide est obtenue par filtration sous vide, soumise à plusieurs lavages à l'eau Milli-Q afin d'éliminer l'excès de CTAB. La matrice adsorbante finale notée montm-Al₁₃-CTAB est ensuite séchée dans l'étuve à 40 °C.

2.1.2.3. Granulation de l'adsorbant montm- Al₁₃- CTAB

La préparation des grains uniformes et consistants à base d'argile pontée organophyle (COIAG) a été réalisée à l'aide d'un mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement (High Shear Mixer) représenté sur la Figure 2.1 conçu dans notre laboratoire.

Cette installation se compose essentiellement d'une cuve de capacité maximale de 170 mL (8 cm de diamètre et 3,5 cm de hauteur) soumise à des vitesses d'agitation allant de 0 à 1000 tr/min. L'injection de liant dans le système est assurée à l'aide d'un pulvérisateur manuel placé au dessus de la cuve d'agitation comme le montre la Figure 2.1 ci-après.

Ce procédé est également appelé « one-step granulator » ou bien « one-top granulator » car il a la possibilité de pouvoir réaliser dans un même appareil le mélange à sec de poudres et la granulation humide.

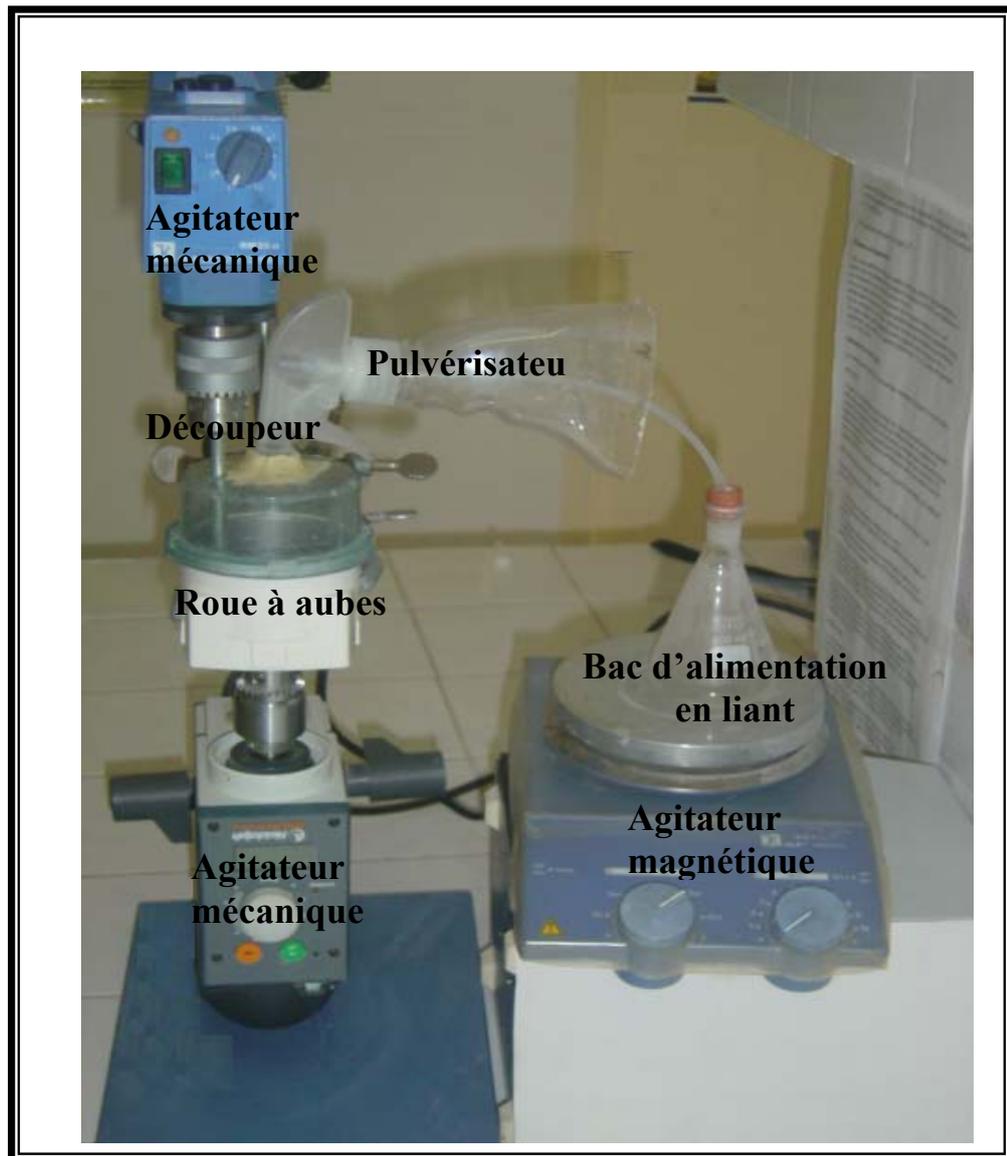


Figure 2.1 : Présentation schématique du mélangeur-granulateur conçu.

Dans un premier temps, une masse de 20 g d'argile pontée de type montm- Al_{13} -CTAB est introduite dans le mélangeur-granulateur puis soumise à une homogénéisation par mélange à sec pendant une minute avec une vitesse de rotation de mélangeur de 600 tr/min. Cette étape est suivie par la granulation humide qui consiste à pulvériser la solution liante sur le lit de poudre en variant la vitesse du mélangeur de 100 jusqu'à 1000 tr/min pendant une durée de 6 min. La durée de l'opération est prise en compte dès le début de l'addition de la solution liante.

A la fin de la granulation, les grains obtenus sont recueillis avec soin et mis sur une plaque et séchés dans une étuve à plateau à une température de 60 °C. Cette température a été choisie pour permettre l'évaporation de l'agent mouillant (eau) tout en gardant les caractéristiques de l'agent liant (silicone de grade industrielle) et de l'argile pontée organophyle.

Les différentes étapes de la granulation humide sont reportées sur le schéma de la Figure 2.2 suivante.

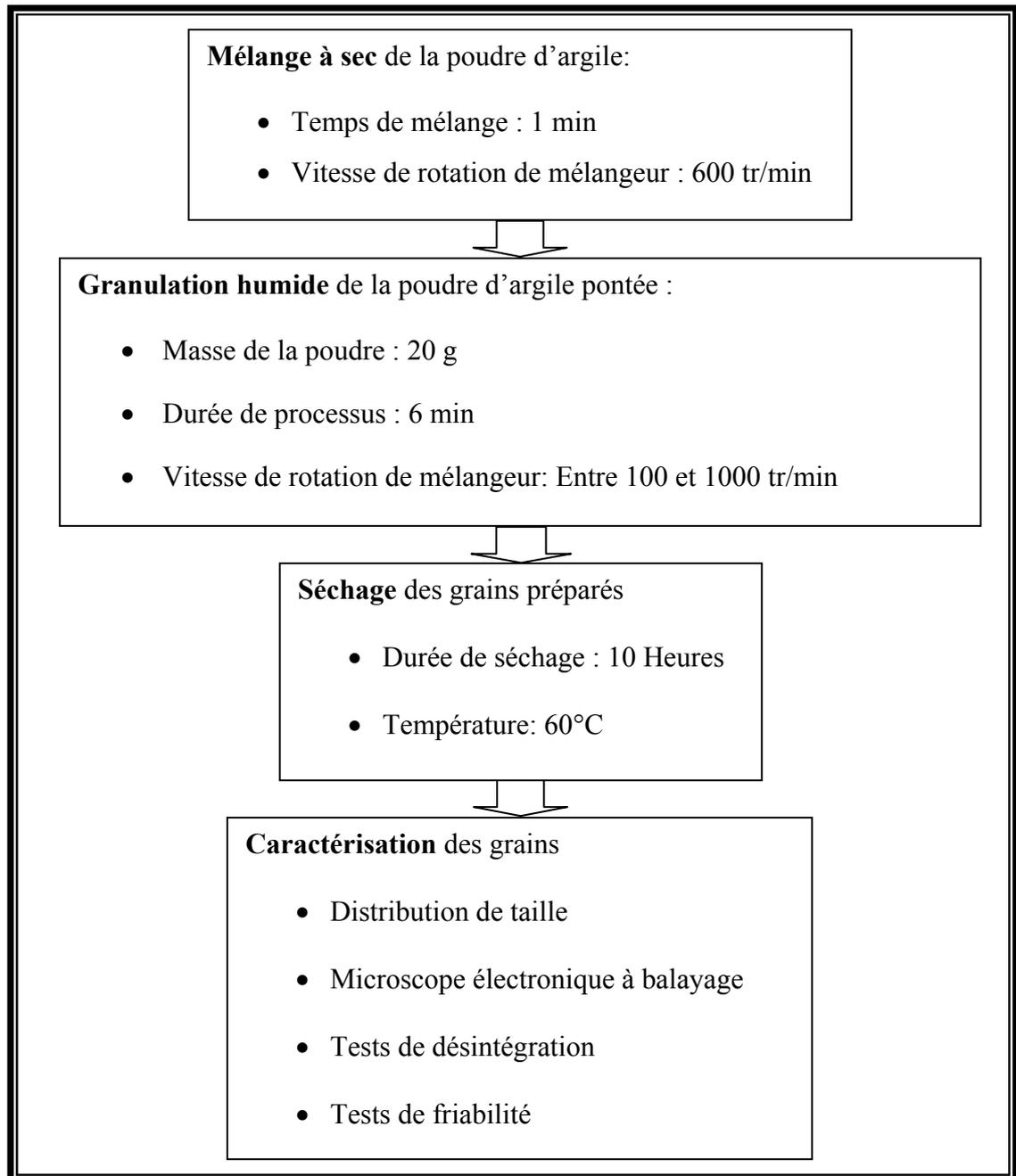


Figure 2.2 : Différentes étapes de la granulation humide de la poudre d'argile pontée COIAP.

2.2. Méthodes et techniques de caractérisation

Cette section décrit les principes des différentes techniques utilisées lors de la caractérisation de nos matériaux préparés (solution liante, argile pontée en poudre COIAP et grains COIAG).

2.2.1. Méthodes de caractérisation de la solution liante

2.2.1.1. Angle de contact

Afin d'évaluer l'effet de la concentration de la solution liante sur la mouillabilité, nous avons préparé des capsules (diamètre : 10 mm ; épaisseur : 12 mm) à base de montmorillonites inorgano-organiques COIAP en utilisant une presse de type (Carver Press Inc Model C) sous une pression de 10 000 psi. Par la suite, nous avons déposé une goutte de volume 4 μ l du liant choisi sur la surface de la capsule à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo (CCD THOMSON CSF). L'angle de contact est alors mesuré en utilisant l'équation de Young-Laplace [107].

2.2.1.2. Viscosité dynamique

L'appareil utilisé pour la détermination de la viscosité dynamique de la solution liante est un rhéomètre dynamique de cisaillement de marque (Rheometer Rheolab MC1 US 200 Physica, Germany) travaillant à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2.2. Méthodes de caractérisation des supports solides (poudre COIAP et grains COIAG)

2.2.2.1. Analyses thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, réaction chimique,....., etc.). Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C avec un gradient thermique égal à 10°C par minute.

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type Staram labsys. Il permet de travailler dans un domaine de température allant de 25 à 1250°C .

2.2.2.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 équipé d'un canon à émission de champ. Les échantillons ont été déposés sur une pastille contenant de la laque d'argent et métallisés au carbone.

2.2.2.3. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique est généralement effectuée grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Dans le cas des argiles, elle permet, non seulement, d'identifier les espèces minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée $d_{(001)}$. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Ainsi, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre XRD SIEMENS D5000 (rayonnement λ Cu K_{α} , monochromateur arrière en graphite) couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

2.2.2.4. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption de gaz (isothermes en multicouches) qui a été développée par Brunauer Emmett et Teller en 1939.

La mesure est réalisée avec un appareil de marque Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C.

2.2.2.5. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu=1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310".

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

2.2.2.6. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique de la poudre COIAP est déterminée par diffraction laser à l'aide du granulomètre Malven Mast. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparait un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule.

2.2.2.7. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électroniques des différentes suspensions étudiées ont été mesurés à l'aide d'un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments), équipé d'un microscope NIKON MTV 1802 CB. Les données sont ensuite traitées par un logiciel d'acquisition de données et de traitement d'image ZETAWIN.

Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules de l'argile dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel électronique de la particule (potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'Ohshima [108]. La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

2.2.3. Méthodes de suivi de processus de la granulation humides

Trois techniques sont utilisées pour suivre le processus de la granulation humide des complexes COIMP à savoir :

- Analyse granulométrique par tamisage,
- Friabilité des produits,
- Test de délitement.

2.2.3.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique des grains COIAG a été effectuée par tamisage au moyen d'un tamis vibrant de type (RETSCH AS 200; Germany) équipé de plusieurs tamis (100-1500 μm). Le temps de la manipulation est estimé à 10 min. A la fin de chaque essai, les rejets sont pesés afin d'en déduire le pourcentage de rétention en masse pour chaque tamis.

2.2.3.2. Friabilité

La friabilité est une propriété qui décrit la résistance mécanique des grains soumis à des chocs et/ou à l'abrasion. Elle peut être caractérisée par différents tests : tamisage, tambour rotatif, fluidisation ; ..., etc.

Dans notre étude, les mesures de la friabilité sont réalisées en introduisant un échantillon de 20 grains (p_1) dans un friabilimètre de type (Roche ERWEKA TA3R, Allemagne) pendant 10 min à une vitesse de rotation de 25 tr/min. Après une rotation de 250 tours, les grains sont pesés (p_2) et l'indice de friabilité est calculé selon l'équation suivante :

$$F(\%) = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1} \right) 100 \quad \text{Eq.2.1}$$

2.2.3.3. Test de délitement

Dans la chimie pharmaceutique, le temps de délitement ou de désagrégation est la phase qui précède en général la dissolution du principe actif contenu dans la forme solide. Dans notre cas, le test de délitement donne une indication sur la forme solide des grains d'argile COIAG à se désagréger dans le milieu donné (ici nous avons utilisé l'eau Milli-Q).

Les tests de délitement ont été réalisés dans des flacons de verre sombre de 250 mL, contenant six grains, soumis à une agitation de 200 tr/min pendant une durée de 24 h. la température des solutions (eau Milli-Q) est de 25 °C. A la fin de cette opération, le comportement des grains vis-à-vis l'eau Milli-Q est observé.

2.3. Application à l'adsorption

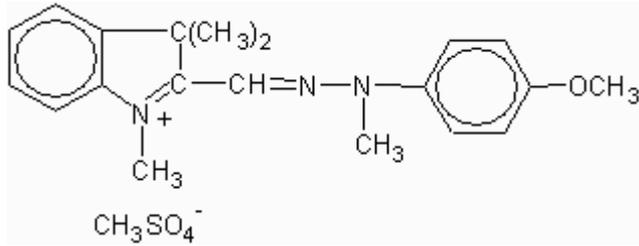
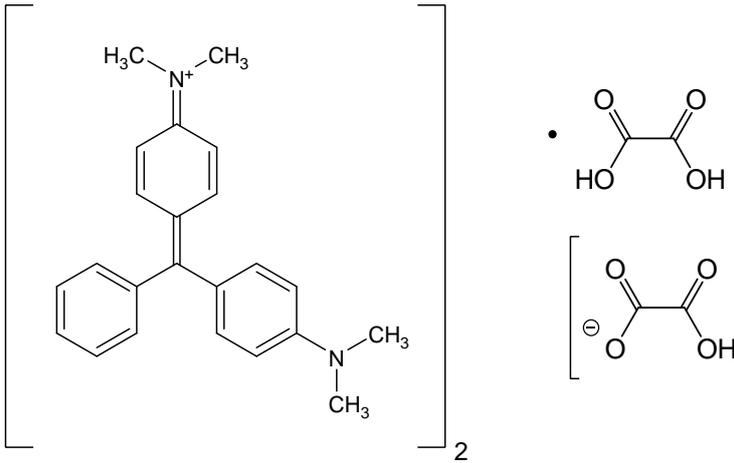
2.3.1. Choix des polluants organiques

Pour évaluer l'efficacité des nouveaux grains COIAG préparés à base d'argile pontée COIAP dans le domaine de traitement des eaux usées, deux colorants basiques ont été choisis comme molécules modèles. Il s'agit du Jaune Basique 28 (JB28) et du Vert Malachite (VM).

Les études ont été réalisées, d'une part, en régime statique (adsorption en système monosoluté simple ou en mélange binaire) et d'autre part, en régime continu en lit fixe (adsorption dynamique). Le choix de ces deux molécules résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries textiles algériennes.

Les principales caractéristiques de ces deux colorants ainsi que leurs formules semi-développées sont regroupées dans le Tableau 2.1 suivant :

Tableau 2.1 : Propriétés des colorants utilisés

<i>Code</i>	<i>Structure moléculaire</i>	λ_{max} (nm)	<i>Masse molaire</i> (g.mol ⁻¹)
Jaune Basique28 (JB28)		455	433
Vert Malachite (VM)		620	420

Pour l'ensemble des expériences réalisées, l'eau utilisée, appelée eau ultra-pure, est délivrée par un système Milli RO-milli-Q. Ses caractéristiques sont les suivantes : résistivité >18 M Ω .cm ; concentration en carbone totale est inférieure à 0,2 mg.L⁻¹.

Toutes les solutions de JB28 et VM sont obtenues par dilutions à partir de solutions mères à 1 g.L⁻¹. Cette concentration est inférieure aux limites de solubilités généralement admises pour les deux colorants. Ces solutions mères sont préparées dans l'obscurité, par dissolution sous agitation magnétique du soluté dans l'eau ultra-pure, pendant 24 heures. Elles sont renouvelées toutes les semaines.

2.3.2. Méthodes de dosage des polluants

Les deux colorants basiques JB28 et VM sont dosés par spectrophotomètre UV-visible (CARY50 Prob) aux longueurs d'onde appropriées λ_{\max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer les longueurs d'onde du maximum d'absorption du Jaune Basique 28 (455 nm) et du Vert Malachite (618 nm).

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.

Dans le cas des mélanges binaires (JB28, VM), les concentrations résiduelles sont corrigées en utilisant les équations suivantes :

$$C_{BY} = \frac{\varepsilon_{GM2}d_{\lambda 1} - \varepsilon_{GM1}d_{\lambda 2}}{\varepsilon_{BY1}\varepsilon_{GM2} - \varepsilon_{BY2}\varepsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.2}$$

$$C_{GM} = \frac{\varepsilon_{BY1}d_{\lambda 2} - \varepsilon_{BY2}d_{\lambda 1}}{\varepsilon_{BY1}\varepsilon_{GM2} - \varepsilon_{BY2}\varepsilon_{GM1}} \quad \text{Eq.2.3}$$

où

(ε_{BY1} , ε_{GM1}) et (ε_{BY2} , ε_{GM2}) représentent respectivement les constantes d'absorptivité de JB28 ($\lambda_{\max} = 455$ nm) et du VM ($\lambda_{\max} = 620$ nm).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2: Constantes d'absorptivité (ε) des deux colorants utilisés.

Colorant	$\lambda_{\max} = 455$ nm	$\lambda_{\max} = 620$ nm
Jaune Basique 28	0,0504	0,0009
Vert Malachite	0,0078	0,1362

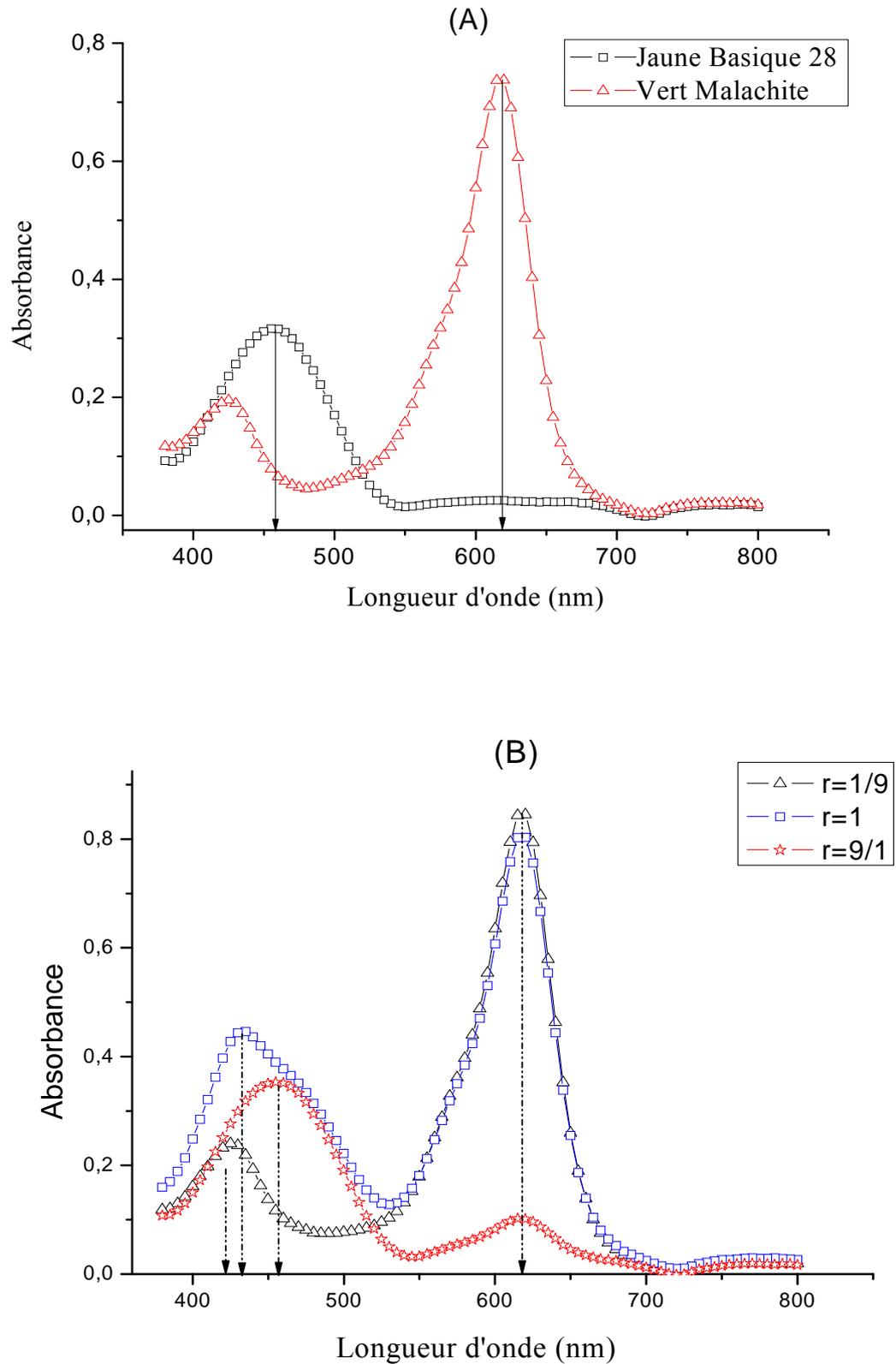


Figure 2.3 : Spectres d'absorption dans le visible des colorants utilisés ;
(A) : Système monocomposé simple ; (B) : Système binaire.

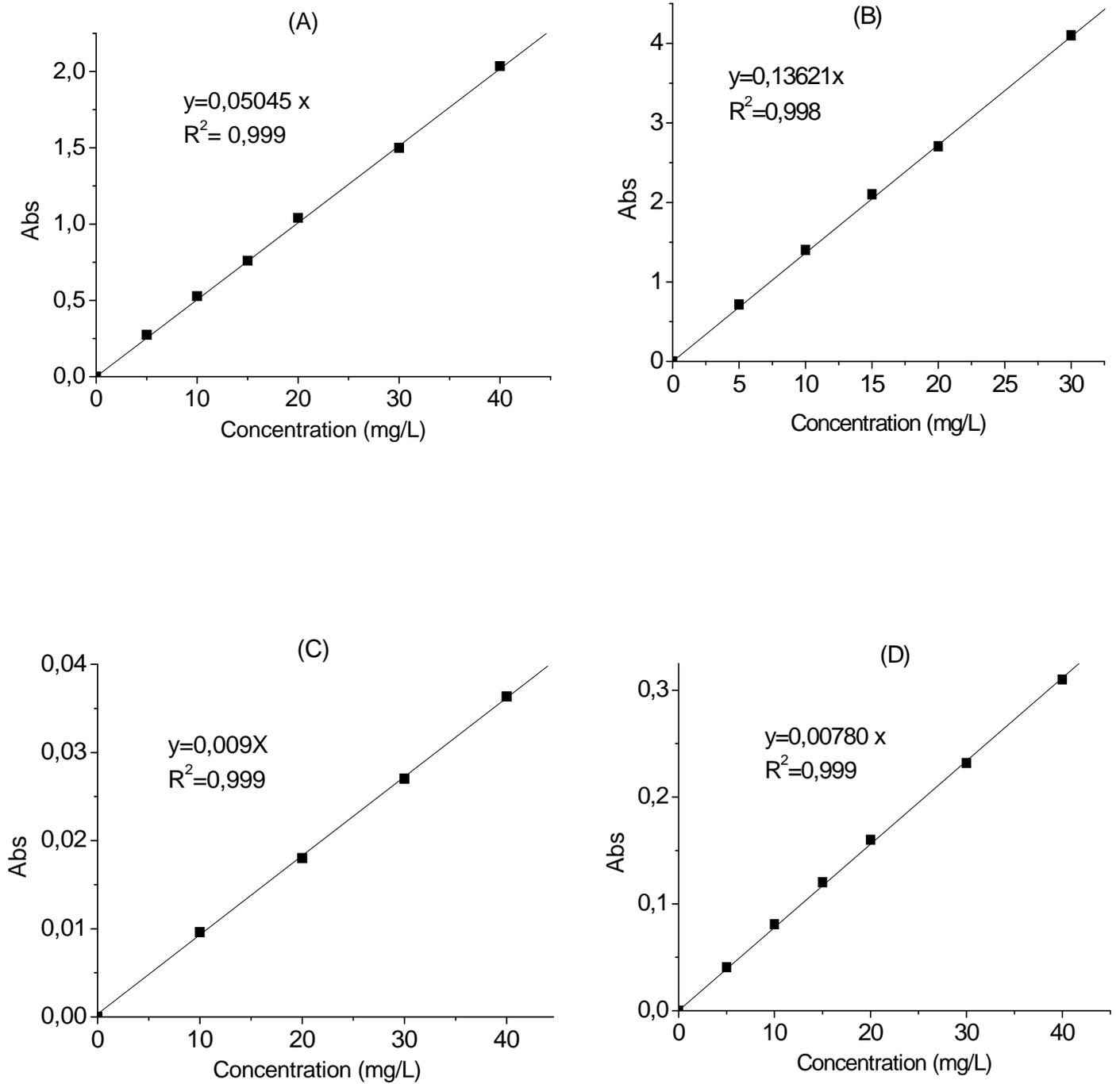


Figure 2.4 : Courbe d'étalonnage des colorants utilisés dans l'eau Milli-Q ;
 (A) : JB28 à $\lambda_{\max} = 455\text{nm}$; (B) : VM à $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$; (C) : JB28 à $\lambda_{\max} = 620\text{nm}$ et
 (D) : VM à $\lambda_{\max} = 455\text{nm}$.

2.3.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

2.3.3.1. Equilibre d'adsorption en réacteur discontinu

Les capacités d'adsorption des différentes tailles d'argile pontée (COIAG et COIAP) pour les deux colorants basiques sont déterminées en réacteur discontinu aussi bien pour les systèmes monocomposés simples que pour les systèmes binaires. Le principe expérimental de ce protocole consiste à placer une masse d'adsorbant (variant entre 0 à 100 mg) dans des flacons en verre sombre contenant des volumes identiques de 100 mL de la solution polluante 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 (25 ± 2 °C) à l'aide d'un secoueur mécanique de type (Ikalabortechnic) (Figure 2.5).

Après un temps de contact moyen de 8 h, des échantillons représentatifs de l'eau à analyser est ensuite prélevés. La durée des essais de 8 heures a été déterminée en effectuant une étude préalable des cinétiques d'adsorption. La séparation solide-liquide est assurée grâce à la filtration sur des membranes Sartorius de porosité 0,45 μm . Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.



Figure 2.5 : Schéma du secoueur utilisé.

La concentration en adsorbant (C_e) dans la phase liquide étant connue, la quantité adsorbée (q_e) à la surface de l'adsorbant peut être calculée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.2.4}$$

où

m : représente la masse (g) d'adsorbant et V : le volume (L) de la solution polluante.

Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption compétitive des deux colorants sont regroupées dans le Tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3: Conditions expérimentales utilisées dans l'adsorption compétitive des deux colorants.

Rapport molaire $r = (JB28/VM)$	1/9	1	9/1
Concentration [JB28] (mg/L)	100	100	11,11
Concentration [VM] (mg/L)	10,77	97	97
pH	3 et 6	3 et 6	3 et 6
Temps d'équilibre (heures)	8	8	8
Température (°C)	25 ±1	25 ±1	25 ±1
Taille de la poudre COIAP (µm)	50	50	50
Taille des grains COIAG (µm)	(300-400) (700-800)	(300-400) (700-800)	(300-400) (700-800)

Sur le plan expérimental, nous avons utilisés de faibles masses d'adsorbant de manière à obtenir des concentrations résiduelles en colorant mesurables par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'onde maximales appropriées.

2.3.3.2. Protocole d'adsorption dynamique en lit fixe

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe (Figure 2.10) sont effectuées dans des colonnes en plexiglas (longueurs : 3 et 5 cm, diamètre interne : 1 cm) remplies avec des grains COIAG de granulométries comprises entre 300 et 400 μm . L'alimentation en solution colorée est réalisée par une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit allant 108 jusqu'à 473 $\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$.

Des prises d'échantillon sont effectuées à la sortie de la colonne pour effectuer des mesures de l'absorbance aux longueurs d'ondes fixées.

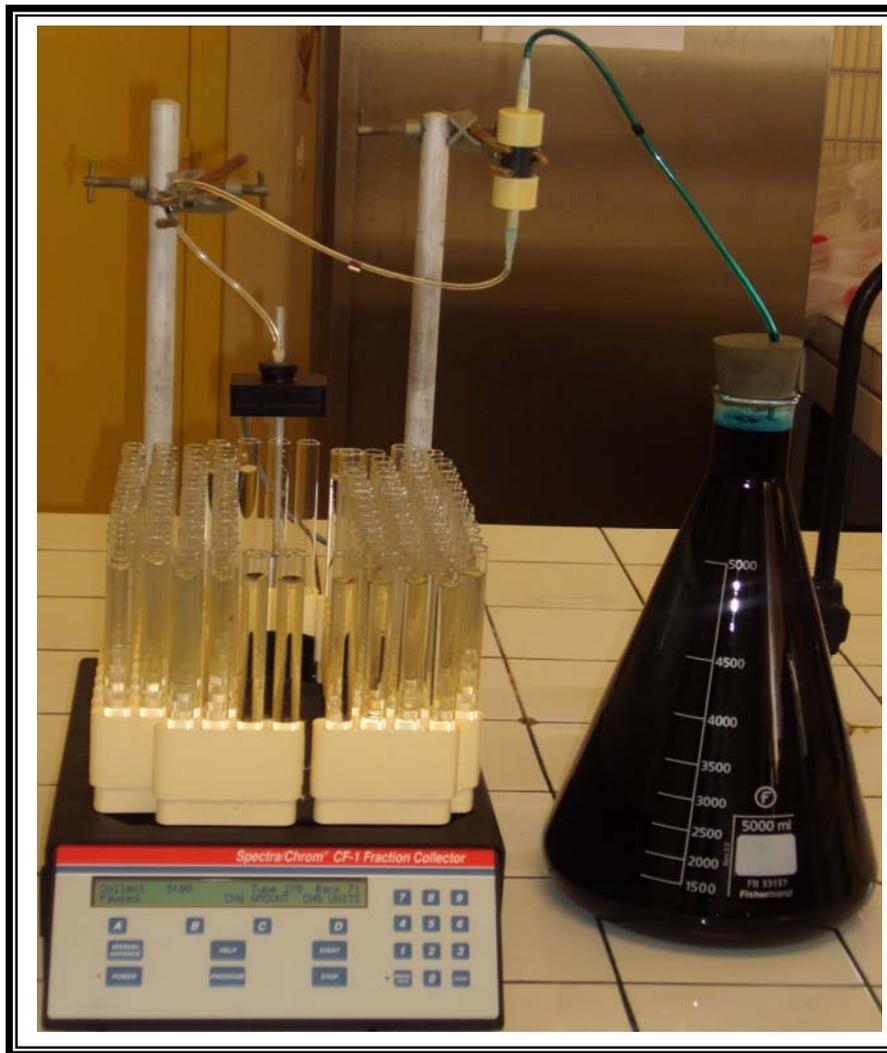


Figure 2.6 : Schéma du procédé utilisé dans l'adsorption dynamique en lit fixe.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Caractérisation des matériaux

3.1.1. Complexes organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP)

La caractérisation de l'argile modifiée sous ses différentes formes (COIAP ou COIAG) est nécessaire afin d'évaluer les modifications de la structure finale et l'impact de la granulation sur ces propriétés.

3.1.1.1. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique de l'argile pontée COIAP a été réalisée afin d'identifier quelques éléments de structure et d'obtenir des informations sur la stabilité du matériau. La Figure 3.1 présente les courbes ATD enregistrées entre 25 à 1000 °C avec une rampe de 10 °C/minute. L'examen de ces courbes confirme clairement la bonne stabilité thermique des argiles pontées CIAP même à des températures très élevées.

La déshydratation de ces solides argileux est obtenue pour des températures allant de 95 et 110 °C respectivement pour les matrices montm-Al₁₃ et montm-Al₁₃-CTAB. De façon générale, la montmorillonite pontée à l'aluminium (montm-Al₁₃) plus ou moins hydrophyle contient beaucoup plus d'eau que la matrice montm-Al₁₃-CTAB. La destruction des molécules tensioactives CTAB est mise en évidence par la bande intense et assez large dont le maximum est pointé à 335 °C. Elle confirme, par là, la réelle co-adsorption des chaînes CTAB dans la matrice montm-Al₁₃.

Des travaux antérieurs de Bouras et al. [65] ont montré que la décomposition des molécules CTAB insérées par co-adsorption sur une bentonite pontée issue du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) se produit à partir de 347 °C.

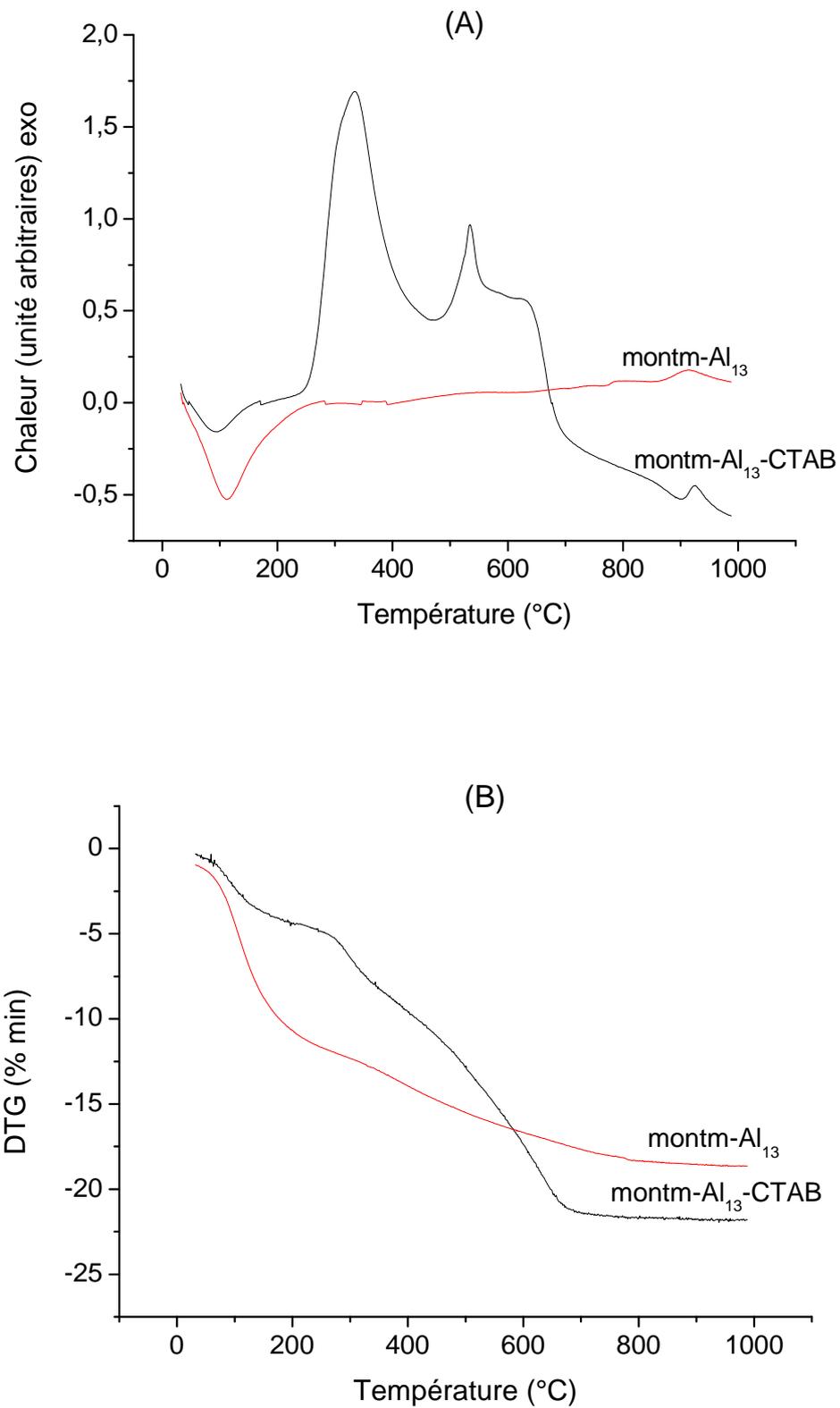


Figure 3.1: Courbes de l'analyse thermique des échantillons étudiés ;

(A) : analyse thermique différentielle (ATD)

(B) : analyse thermogravimétrique (ATG).

3.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les argiles pontées en poudre ont été largement caractérisées par la diffraction des rayons X. Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [64,65] ont montré globalement que la distance basale $d(001)$ du minéral montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation dans les espaces interfoliaires des espèces polycationiques.

Les diffractogrammes obtenus correspondant aux supports montm- Al_{13} et montm- Al_{13} -CTAB à 25 °C sont représentés respectivement par les Figures 3.2 (A) et (B) ci-dessous. Le Tableau 3.1 présente les valeurs des distances interfoliaires $d(001)$ de ces échantillons.

Ces argiles intercalées développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine souvent rencontré dans la littérature et qui varie de 16 à 20 Å et 18 à 22 Å respectivement pour montm- Al_{13} et montm- Al_{13} -CTAB. Il est à rappeler que la montmorillonite anhydre séchée présente généralement une distance réticulaire de l'ordre de 9,6 Å.

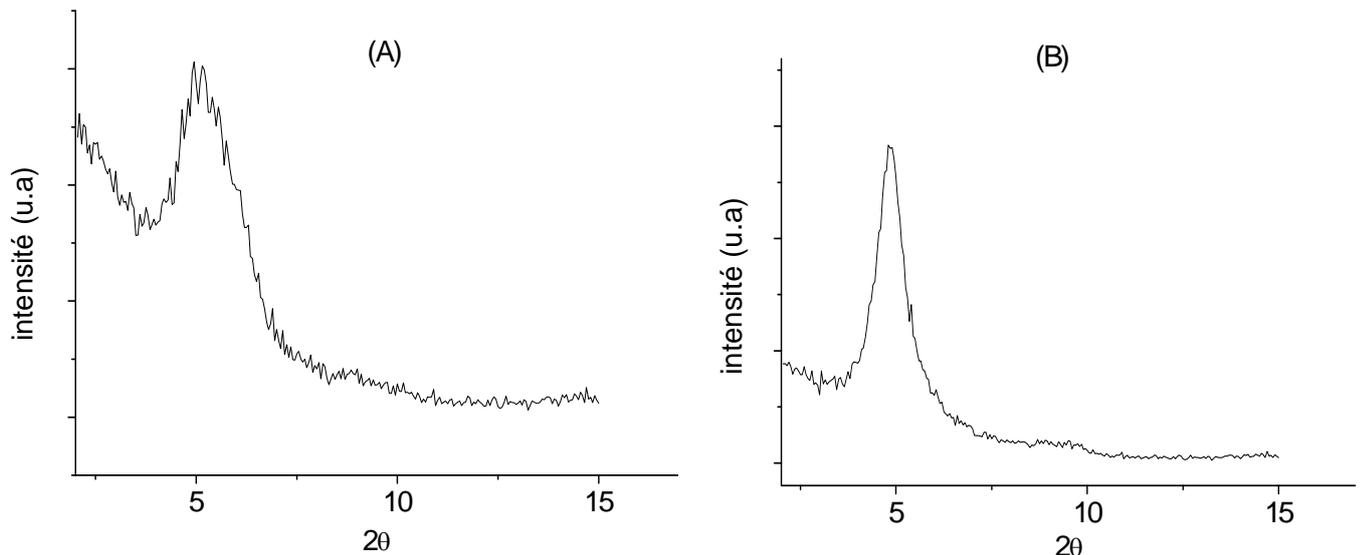


Figure 3.2 : Raies d_{001} des diffractogrammes obtenus: (A) : montm- Al_{13} ,

(B) : montm- Al_{13} -CTAB.

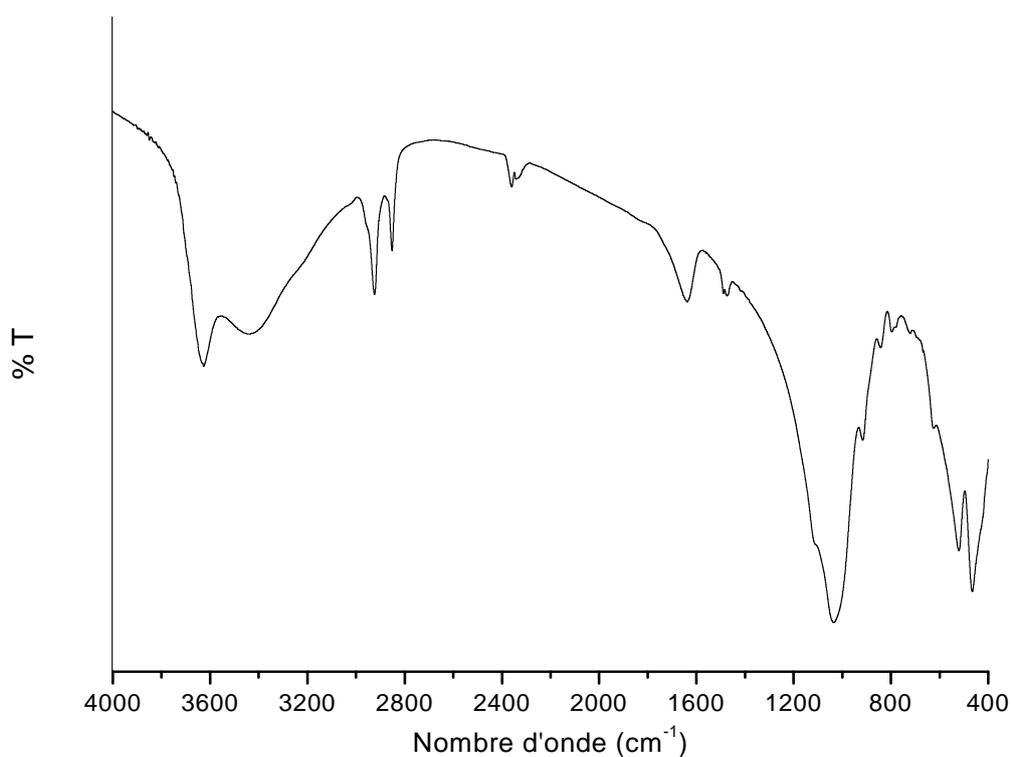
Tableau 3.1: Distances réticulaires des argiles pontées étudiées.

<i>Type d'argile</i>	<i>Distance réticulaire d_{001} (Å)</i>
montm- Al_{13}	16,8
montm- Al_{13} -CTAB	18,4

3.1.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée afin de mettre en évidence les groupements fonctionnels potentiellement réactifs dans des mécanismes d'adsorption.

Le spectre en transmittance de l'argile pontée en poudre COIAP préparée est présenté sur la Figure 3.3. Pour plus de clarté, seules les contributions principales des vibrations ont été prises en considération.

Figure 3.3: Spectre IR-TF du complexe montm- Al_{13} -CTAB.

L'identification des différentes vibrations a été effectuée à partir des tables de références ainsi qu'à partir des données présentées dans la littérature sur les complexes argileux COIAP [65, 102]. L'examen de ce spectre montre qu'il est composé de quatre zones principales :

- Une raie d'absorption, située vers 3626 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH attachés soit à l'ion Al^{+3} ou Mg^{+2} .
- Une large bande intense localisée entre 2923 et 2851 cm^{-1} est attribuée aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons $-\text{CH}_2$ dans les molécules d'ammonium quaternaires.
- Une bande de déformation (bending) dans le plan observée à 1639 cm^{-1} est liée aux molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense centrée vers 1069 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

3.1.1.4. Propriétés physiques

La réactivité des matériaux en général et des argiles modifiées en particulier dépendra énormément de la surface offerte et donc de la granulométrie. Les propriétés physiques ainsi que la distribution granulométrique des particules COIAP étudiées sont portées dans le Tableau 3.2 ci-dessous.

Tableau 3.2: Propriétés physiques des COIAP préparés

Diamètre moyen d_p (μm)	47,15
Span $d_{90}-d_{10}$ (μm)	136,10
Surface spécifique (m^2/g)	12
Masse volumique (g/cm^3)	2,11

Les résultats obtenus indiqués sur la Figure 3.4 ci-dessous montrent bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille large et de faible surface spécifique. Celle-ci déterminée par la méthode BET ne permet pas de quantifier la surface externe de la particule argileuse. De plus, les complexes COIAP présentent également des masses volumiques de valeurs plus élevées.

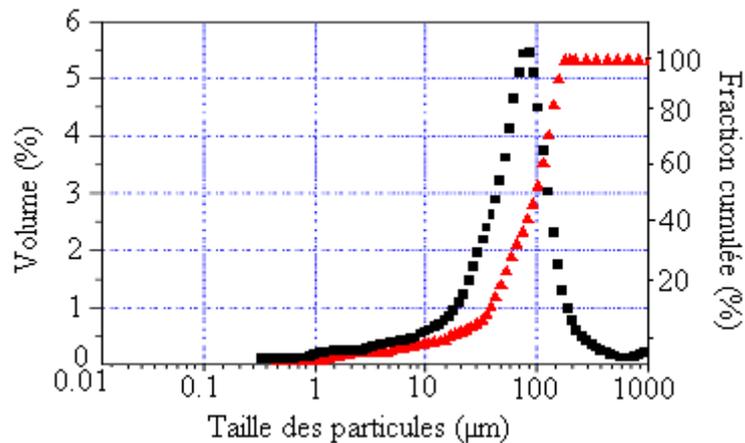


Figure 3.4 : Distribution de taille des particules du complexe organo-inorgano-argileux en poudre (COIAP).

3.1.1.5. Zétamétrie

La zétamétrie permet de prévoir également la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique de l'argile pontée à différents pH.

❖ Présentation des résultats en fonction du pH

Les mobilités électrophorétiques de l'argile ont été déterminées uniquement sur des particules de granulométries comprises entre 5 et 50 µm. Pour les grains de tailles supérieures, les particules décantent dans la cellule de mesure du zétamètre et la détermination du potentiel zêta devient impossible.

Les Figures 3.5 (A), (B) et (C) montrent respectivement l'évolution du potentiel zêta de la montmorillonite homoionique sodique (montm-Na), de la montmorillonite intercalée à l'aluminium (montm-Al₁₃) et de la montmorillonite inorgano-organique sous forme de poudre COIAP (montm-Al₁₃-CTAB). En examinant ces courbes, il apparaît que les tendances d'évolution du potentiel zêta en fonction du pH sont les mêmes et qu'une augmentation du pH induit une diminution du potentiel zêta.

De façon générale et pour l'ensemble des échantillons, le potentiel zêta évolue de -40 à +30 mV sur toute la gamme étudiée du pH.

Ainsi et pour chaque échantillon d'argile étudié, nous distinguons trois zones distinctes que nous présentons de la manière suivante :

- La première zone à l'intérieur de laquelle le potentiel zêta varie fortement (entre 20 et -15 mV avec le pH) correspond aux pH acides. Elle se situe dans les plages de pH ($2 < \text{pH} < 2,5$), ($2 < \text{pH} < 4$) et ($2 < \text{pH} < 5$) respectivement pour les matrices (montm-Na) et (montm- Al_{13}) ; mont- Al_{13} -CTAB sous forme de poudre).
- La seconde zone est située dans l'intervalle ($5 < \text{pH} < 7$) pour l'ensemble des trois échantillons étudiés.
- La troisième zone est localisée dans la plage ($7 < \text{pH} < 9$) pour les quatre échantillons.

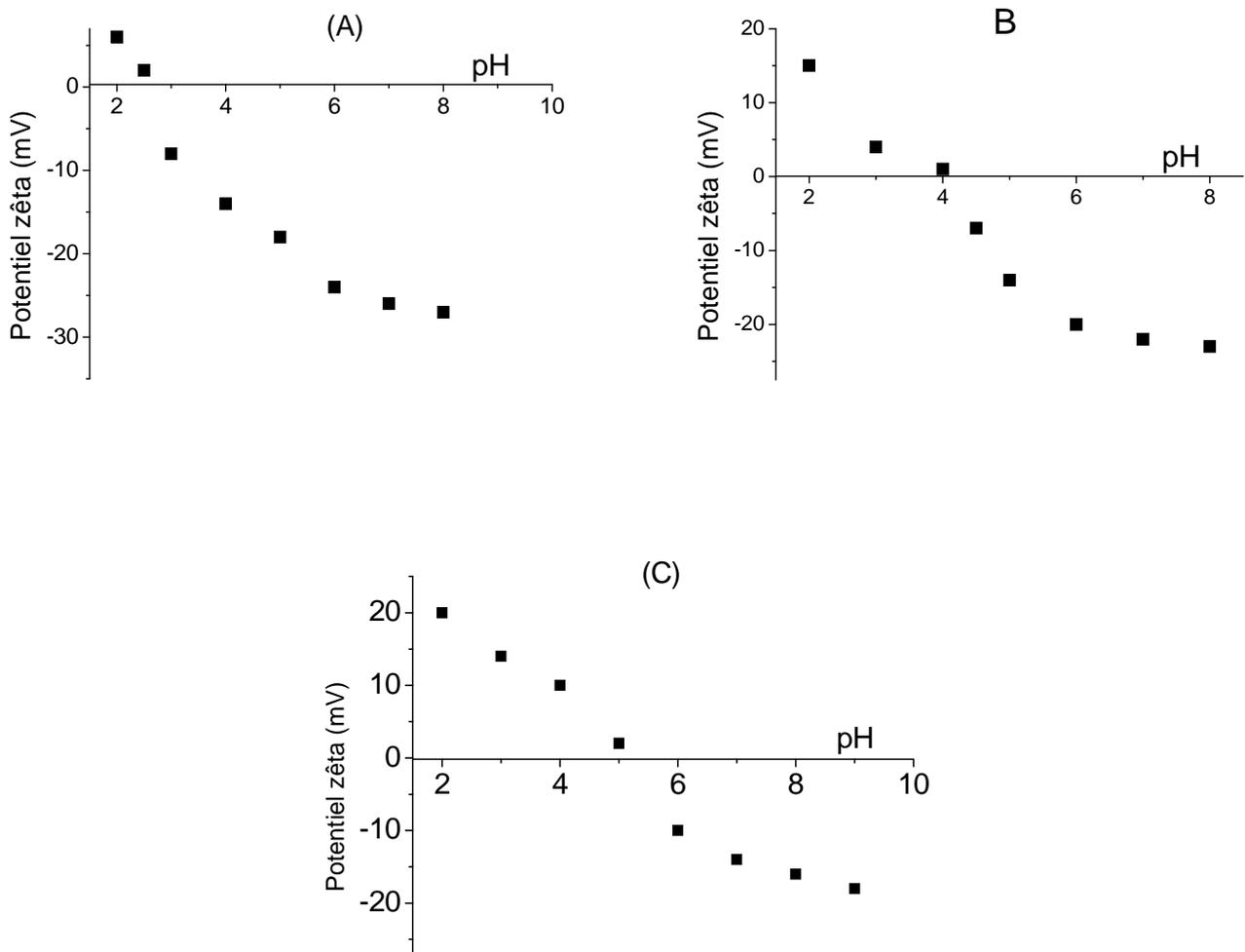


Figure 3.5 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les différents échantillons d'argiles étudiés : (A) : montm-Na, (B) : montm- Al_{13} , (C) : montm- Al_{13} -CTAB en poudre.

A noter que dans ce domaine de variation de pH, la valeur de la charge de surface décroît peu avec l'augmentation de pH.

L'effet du pH sur la variation du potentiel zêta (ξ) permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE) qui est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul. A travers les valeurs présentées dans le Tableau 3.3, nous pouvons estimer les valeurs de ce potentiel PIE des échantillons argileux à partir des courbes de régression polynomiales $\xi = f(\text{pH})$ (Figures 3.5 (A), (B) et (C)).

Le traitement des argiles par pontage semble déplacer le PIE vers les pH les moins acides. Ceci est lié directement à la modification chimique des groupements fonctionnels à la surface de ces solides. Nous signalons à ce passage que pour des $\text{pH} > \text{PIE}$, les argiles présentent des charges négatives à leurs surfaces.

Tableau 3.3: PIE des différents échantillons argileux étudiés.

<i>Type d'argile</i>	<i>montm-Na</i>	<i>montm-Al₁₃</i>	<i>montm-Al₁₃-CTAB en poudre (COIAP)</i>
PIE	2,6	4,1	5,3

3.1.2. Propriétés de la solution liante

3.1.2.1. Viscosité et angle de contact de la solution liante

Les mesures de la viscosité ainsi que celles de l'angle de contact sont importantes car ce sont des paramètres clés de la granulation par voie humide comme nous l'avons montré précédemment dans la partie théorique.

Les caractéristiques de la solution liante de silicone ont été déterminées à une température de 25 °C. Les Figures 3.6 et 3.7 montrent, respectivement les évolutions de la viscosité ainsi que celles de l'angle de contact en fonction de la concentration du silicone.

En examinant ces courbes, il apparaît clairement que lorsque la concentration de liant passe de 10 à 30 %, la viscosité augmente d'abord légèrement puis rapidement lorsque la concentration dépasse 40 %. Au contraire, l'angle de contact entre l'argile pontée et le liant diminue lorsque la concentration de liant augmente jusqu'à une valeur de 40 % pour se stabiliser, par la suite. Cette constatation confirme bien le bon mouillage de la surface hydrophobe de l'argile pontée COIAP préparée.

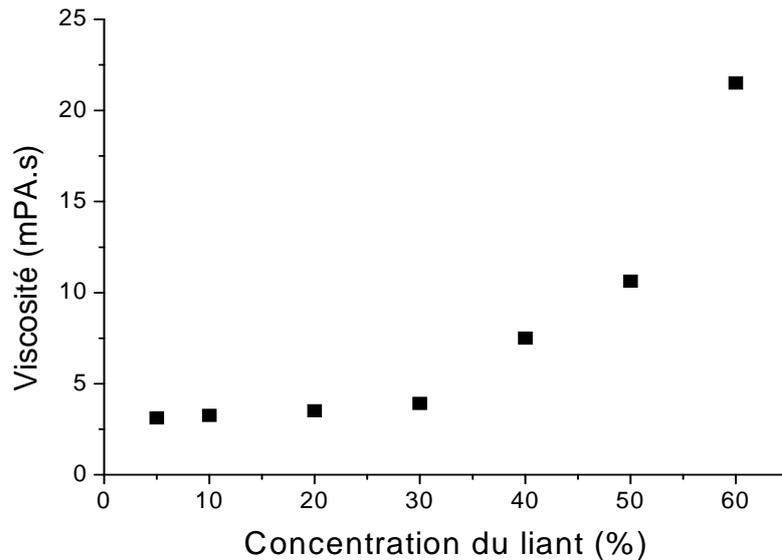


Figure 3.6 : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration de la solution liante du silicone.

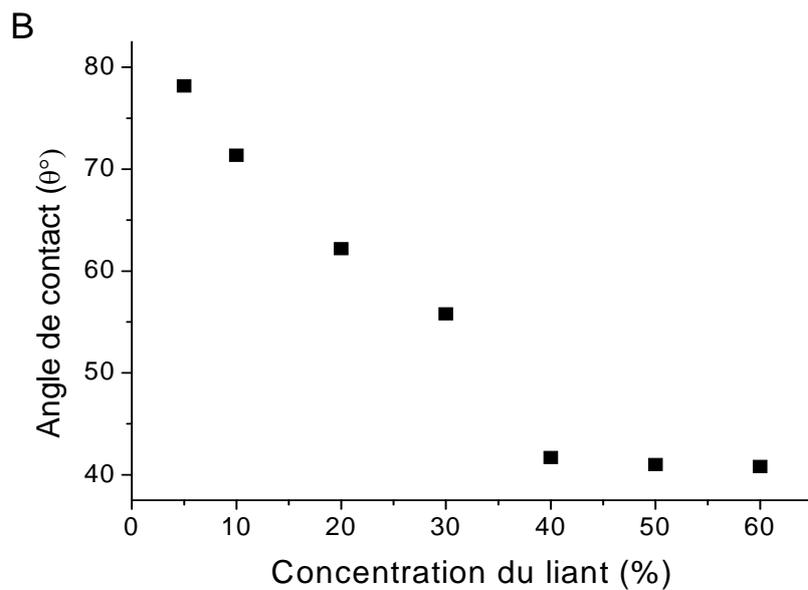


Figure 3.7 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la concentration de la solution liante du silicone.

3.1.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF de la solution liante obtenu entre 400 et 4000 cm^{-1} est illustré sur la Figure 3.8. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption caractéristiques relatives aux différentes liaisons chimiques du silicone que nous présentons dans le Tableau 3.4 suivant.

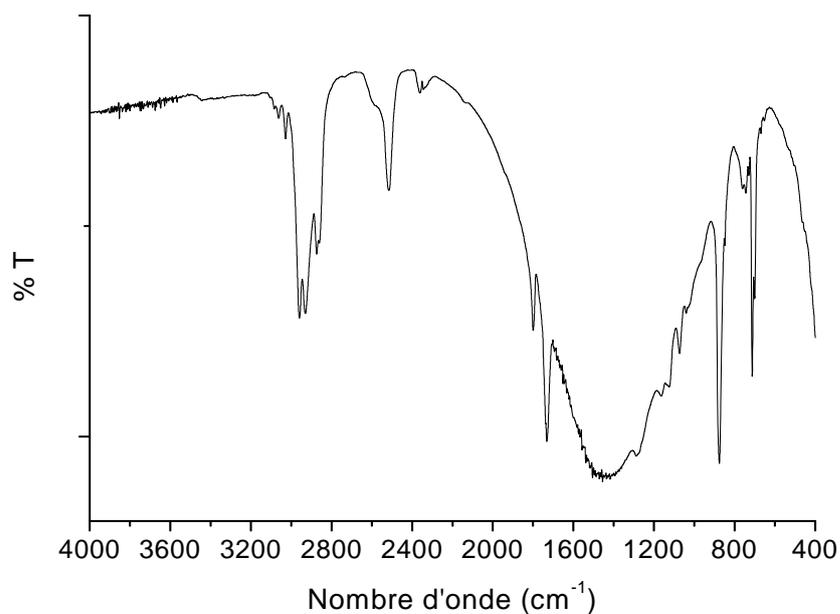


Figure 3.8 : Spectre IR-TF de la solution liante du silicone.

Tableau 3.4 : Identification des différentes liaisons présentes dans le silicone utilisé.

<i>Fréquence (cm^{-1})</i>	<i>liaison correspondante</i>
708	Si-Si
874	Si-H (en mode déformation)
1069	Si-O (en mode élongation)
1795	C=O (vibration forte)
2866	CH ₂ (symétrique élongation)
2933	CH ₂ (asymétrique élongation)
2952	CH ₃ (asymétrique élongation)

3.2. Granulation humide des COIAP en mélangeur-granulateur

Après avoir caractérisé la solution liante du silicone ainsi que la poudre du complexe montm- Al_{13} -CTAB, nous nous sommes proposés de rechercher les conditions optimales de la granulation humide de cette argile pontée COIAP en mélangeur-granulateur à fort taux de cisaillement. Pour cela, nous avons étudié l'effet de certains paramètres (comme le volume et la concentration en liant, les vitesses de rotation du mélangeur) liés à la granulation humide. L'objectif étant de rechercher d'éventuelles modifications au niveau de certaines propriétés des COIAP suite à la granulation.

3.2.1. Conditions de préparation des granulés

3.2.1.1. Effet du rapport massique de mouillage liquide/solide (L/S)

Comme nous l'avons remarqué dans le premier chapitre de la partie théorique, les forces de liaisons interparticulaires, mises en jeu lors de la granulation humide, dépendent fortement du rapport massique de mouillage L/S (p/p). Ce dernier est défini comme étant le rapport entre la masse du liquide introduite et la masse de la poudre d'argile pontée.

L'étude a concerné trois classes caractéristiques du produit COIAP (fraction des fines particules : $d_p < 300 \mu\text{m}$; fraction des particules intermédiaires : $300 - 800 \mu\text{m}$ et fraction des agglomérats grossiers: $d_p > 800 \mu\text{m}$). Les différents résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3.9. Celle-ci fait apparaître l'existence de trois différents régimes de granulation dont la position est fortement dépendante du rapport massique de mouillage liquide/solide (L/S) et que nous décrivons de la façon suivante :

- **Régime 1** : Il correspond à des rapports massiques de mouillage (L/S) $< 20 \%$. Le produit présente une distribution granulométrique supérieure à celle de la poudre d'argile pontée COIAP. Il est constitué de fines particules de tailles inférieures à $300 \mu\text{m}$. Ce régime appelé « nucléation » caractérise l'adsorption de la solution liante à la surface des particules. Dans ces conditions, des ponts liquides ainsi que des nucléus se forment pour donner les premiers agglomérats qui sont le résultat de l'assemblage de quelques particules de la poudre initiale COIAP comme le montre la Figure 3.10 (A).
- **Régime 2** : Il correspond à un intervalle de rapport massique de mouillage (L/S) compris entre 20 et 100 %. L'augmentation de la quantité de la solution liante de silicone conduit à une diminution progressive de l'espace interstitiel des grains et à la formation des grains poreux de taille supérieure à $300 \mu\text{m}$ (Figure 3.10 (B)).

Les mécanismes de croissance de ce régime, peuvent être attribués à la coalescence entre les fines particules mouillées et les nucléu ou encore les nucléu entre eux. Ce régime représente l'étape la plus importante dans le processus de la granulation humide. Dans cette étape, on considère généralement que les agglomérats se caractériseraient par qualités acceptables en terme de friabilité et de désintégration vis-à-vis l'eau et pourraient atteindre des tailles plus ou moins grossières.

- **Régime 3 :** Il correspond à des rapports massiques de mouillage (L/S) supérieurs à 80 %. Dans ce régime, les grains présents dans le mélangeur sont complètement remplis de liquide (excès de liquide). Dans ce cas, il y'aura formation de gros agglomérats comme en témoigne l'observation au MEB (Figure 3.10 (C)). Ce régime est appelé granulation aléatoire ou non contrôlée. Généralement, il n'est pas recommandé d'aller dans ce régime.

De cette étude, il en ressort un rapport massique de mouillage (L/S) optimal de 80 % qui sera appliqué dans la suite de notre travail.

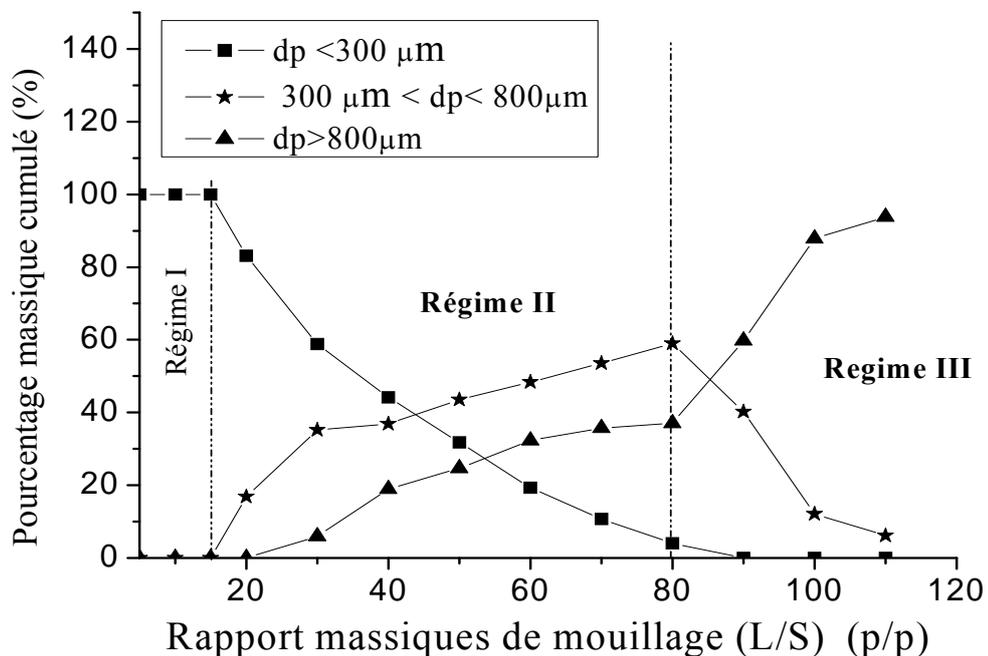


Figure 3.9: Profils de la granulation humide des supports adsorbants COIAP en mélangeur-granulateur.

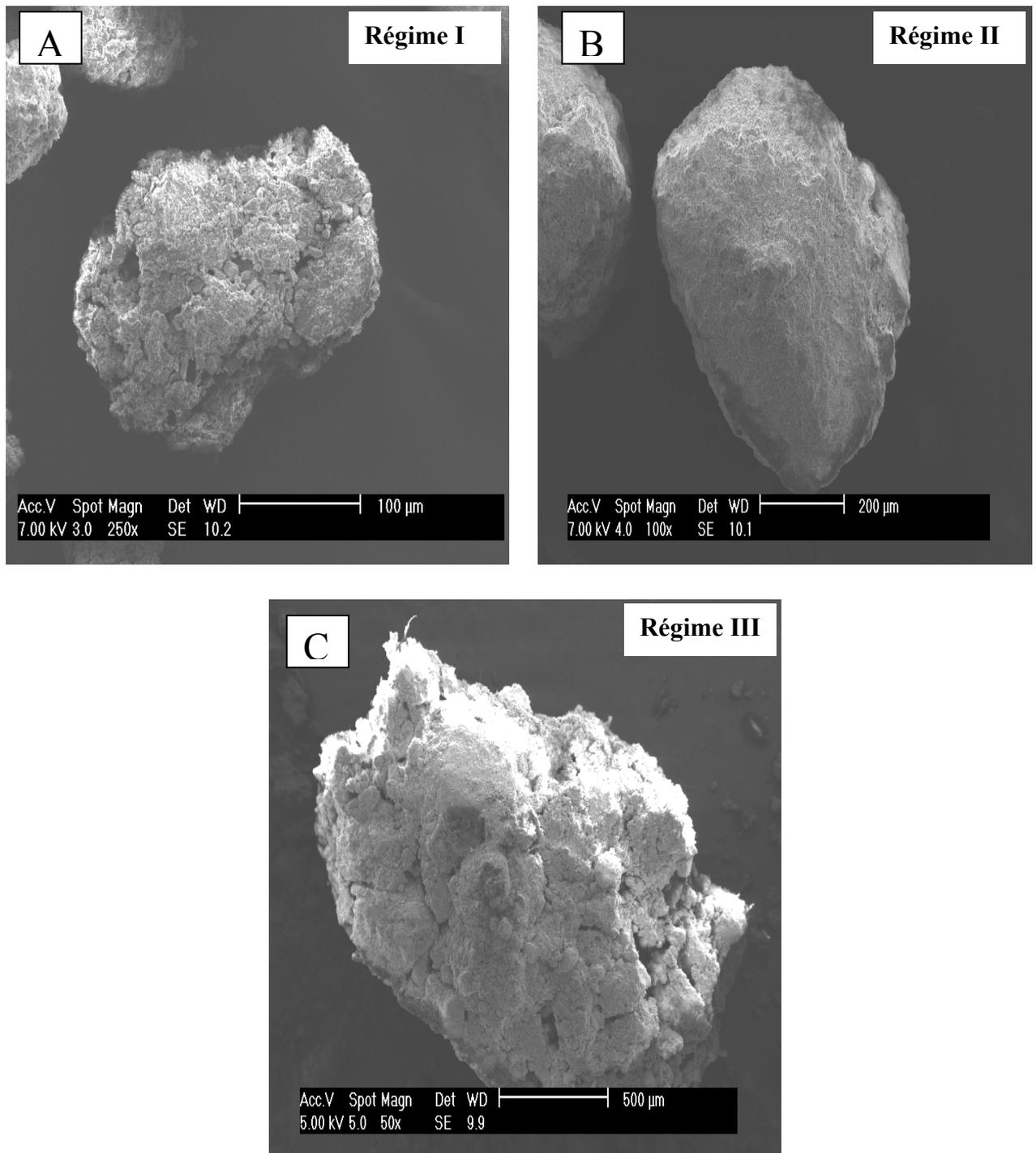


Figure 3.10 : Photos obtenus au M.E.B des granulés préparés avec différentes valeurs du rapport de mouillage (L/S).

3.2.1.2. Effet de la concentration du liant

L'influence de la concentration de la solution liante sur les propriétés des grains a été examinée en gardant le rapport massique de mouillage (L/S) de 80 % et la vitesse de mélange de 600 tr/min. L'étude a été réalisée pour des concentrations allant de 5 à 60 %.

L'évolution de l'indice de friabilité des grains en fonction de la concentration de la solution liante, présentée sur la Figure 3.11, fait apparaître deux zones bien distinctes :

- La première zone dont la concentration de liant varie entre 5 et 40 % est marquée par une réduction importante de l'indice de friabilité de 12 à 1%.
- La deuxième zone dont la concentration de liant varie entre 5 et 40 % est caractérisée par la stabilité de l'indice de friabilité.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de la solution liante semble avoir un effet bénéfique sur la résistance des grains, ce qui explique l'amélioration de la dureté de pont sec à base de silicone qui aurait pour rôle de lier les particules primaires de l'argile pontée COIAP utilisée.

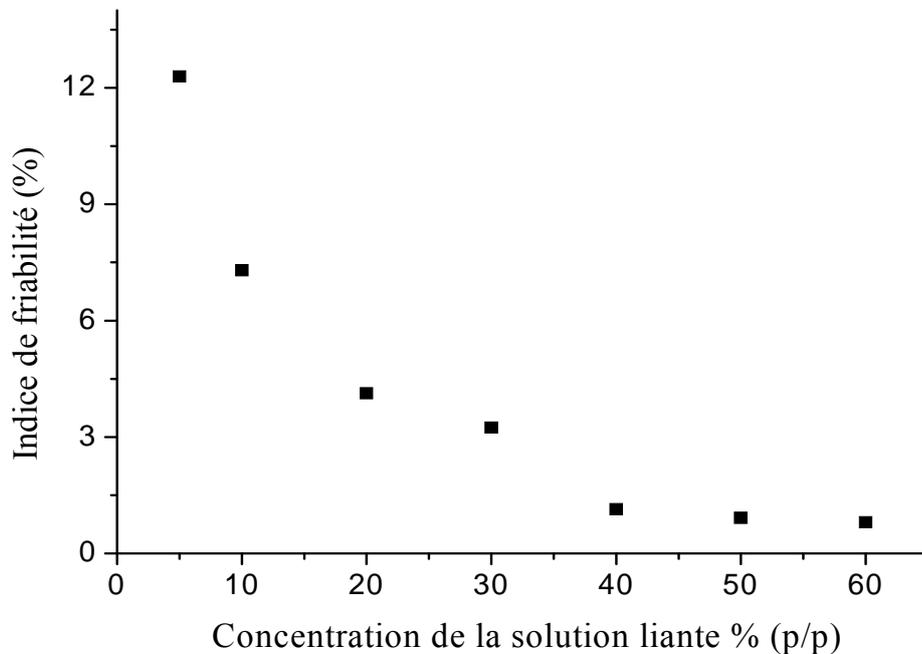


Figure 3.11 : Evolution de l'indice de friabilité en fonction de la concentration de la solution liante.

Tableau 3.5: Résultats des tests de délitement des grains à différentes concentrations de la solution liante.

<i>Concentration du liant % (p/p)</i>	<i>Résultat des tests de délitement</i>
5	Désagrégation
10	Désagrégation
20	Désagrégation
30	Désagrégation
40	Non Désagrégation
50	Non Désagrégation
60	Non Désagrégation

Les résultats du test de désintégration des grains vis-à-vis de l'eau Milli-Q dressés dans le Tableau 3.5 confirme bien l'effet significatif de la concentration de la solution liante sur la dureté des grains. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux proposés par certains auteurs [29,40].

L'examen de la distribution des tailles des grains préparés montre aussi que l'augmentation de la concentration de la solution liante semble modifier la distribution des tailles des grains comme l'illustre la Figure 3.12. En effet, pour des concentrations inférieures à 30 % correspondant à des faibles viscosités, la distribution des tailles des grains est faiblement modifiée. Par contre pour des concentrations plus élevée (> 30 %), la croissance des grains à l'intérieur du mélangeur-granulateur est fortement accélérée. Nous expliquons ceci de la manière suivante:

Pour des faibles concentrations en liant (angles de contact θ élevés), les particules d'argile pontée COIAP à l'intérieur du mélangeur-granulateur seraient mouillées partiellement. La probabilité que possède le liant de rencontrer une autre particule avec la zone mouillée lors des collisions aléatoires reste plus faible. Par contre pour des faibles angles de contact (fortes concentrations (Figure 3.13)), la particule devient plus mouillée par le liant ce qui conduit à une croissance rapide des agglomérats comme le suggère Thielmann et al. [109].

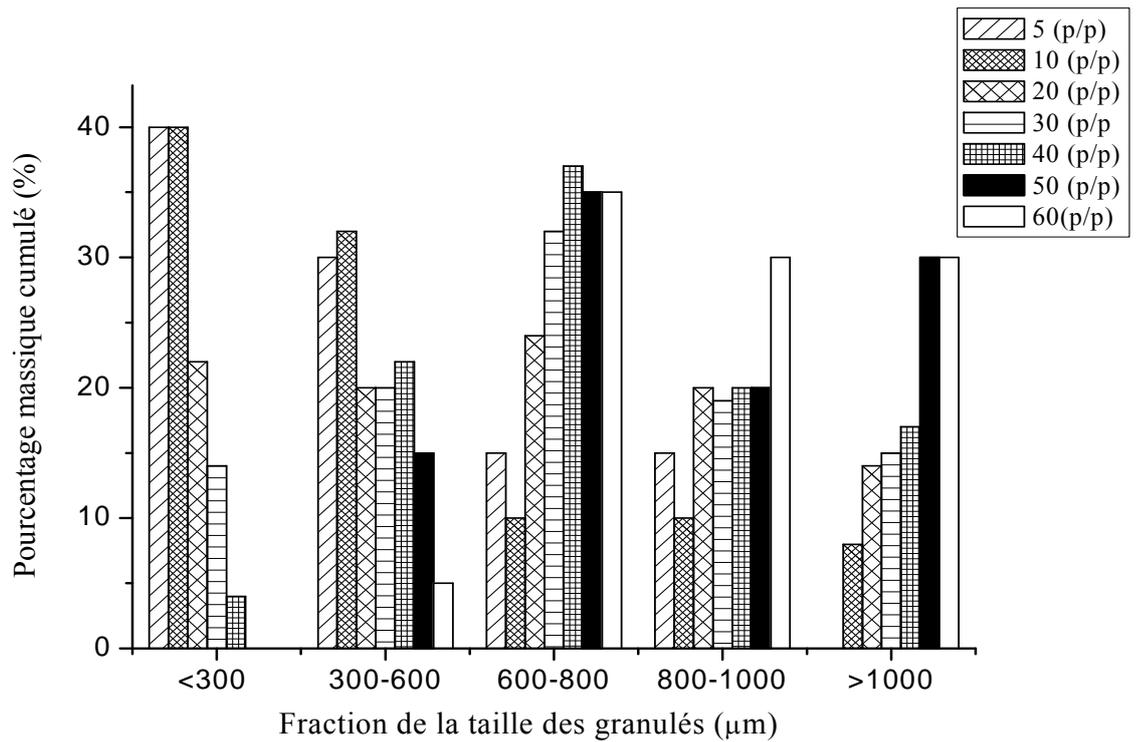


Figure 3.12: Histogramme montrant l'effet de la concentration du liant sur le pourcentage massique cumulé des grains d'argile pontée (COIAG) préparés.

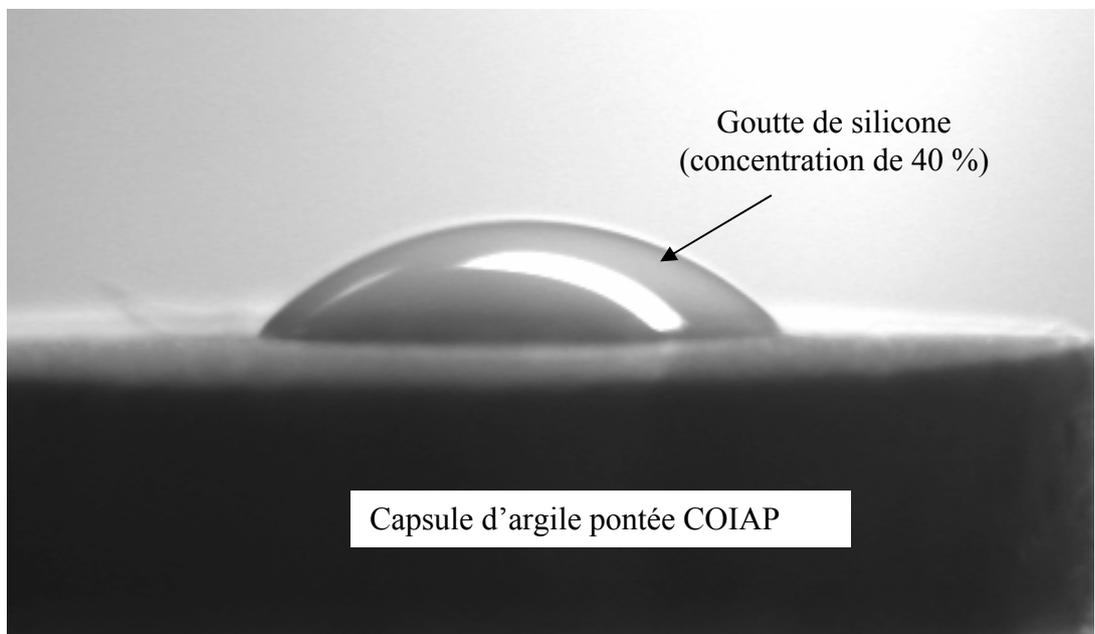


Figure 3.13: Photo montrant une goutte de la solution liante ($C= 40\%$) posée sur une capsule d'argile pontée de type montm- Al_{13} -CTAB.

3.2.1.3. Effet de la vitesse de rotation du mélangeur

Dans le procédé de la granulation humide, en mélangeur-granulateur, l'influence de la vitesse de rotation du mélangeur intervient à deux niveaux :

- En premier lieu, il y' aura d'abord les distributions et répartitions du la solution liante dans le milieu granulaire. En effet, une mauvaise répartition de la solution liante provoque un sur-mouillage localisé qui donnerait des grains de tailles incontrôlables.

- En deuxième lieu, des chocs entre les différentes particules elles mêmes ainsi qu'entre les particules et la paroi du mélangeur pourraient intervenir. En effet, l'augmentation de la fréquence de collisions entre les particules peut être à l'origine de la formation des grains denses ayant une distribution de taille resserrée. Il a été constaté que la qualité des grains obtenus est fortement liée à des équilibres locaux entre le processus d'assemblage et celui de désintégration. Ainsi, pour préparer des grains ayant des critères bien fixés, la vitesse optimale de rotation du mélangeur est fonction du système de granulation donnée (poudre et caractéristiques du procédé). Ce dernier ne peut être déterminé qu'expérimentalement.

L'influence de la vitesse de rotation du mélangeur sur les propriétés des grains obtenus a été étudiée en utilisant des rotations allant de 100 à 1000 tr/min en maintenant constants les autres paramètres opératoires (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Conditions opératoires utilisées dans la granulation : Effet de la vitesse de rotation du mélangeur.

Masse de la poudre (g)	20
Rapport massique de mouillage (L/S) (%)	80
Vitesse de rotation du mélangeur étudié (tr/min)	100 à 1000
Concentration de la solution liante (%)	40
Durée du processus (min)	6

La Figure 3.14 (A) représente l'effet de la vitesse de rotation du mélangeur sur la distribution de la taille des grains. Cette Figure montre que la vitesse de rotation de mélangeur a des effets opposés sur la taille des grains à l'intérieur de mélangeur-granulateur. En effet :

- A des faibles valeurs de vitesse de rotation du mélangeur (100 à 400 tr/min), nous obtenons la fraction de fines particules ($d_p < 300 \mu\text{m}$) dont le pourcentage est plus important alors que la taille moyenne des grains obtenus est faible. Ceci est dû au mauvais contact entre la solution liante et la poudre causé par la faible vitesse de rotation du mélangeur.
- Au-delà de 600 tr/min, le pourcentage de la fraction des fines particules diminue contrairement à celui des grains grossiers ($d_p > 600 \mu\text{m}$) qui augmente. Ainsi une augmentation dans la vitesse de rotation conduit à une augmentation de la taille moyenne des grains. Ceci confirme l'effet bénéfique de l'utilisation de la vitesse de rotation du mélangeur sur la dispersion de la solution liante au sein du lit de poudre d'argile pontée COIAP. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature scientifique. En effet, les travaux de certains auteurs (Oulahna et al. [29] ; Hamdani et al.[110]) montrent bien l'influence de la vitesse de rotation du mélangeur sur la distribution de taille des grains préparés par granulation humide en mélangeur-granulateur à haut taux de cisaillement.

En ce qui concerne la friabilité des grains obtenus, la Figure 3.14 (B) indique que l'augmentation de la vitesse de rotation du mélangeur réduit la friabilité des grains de 5,75 à 0,5 %, confirmant ainsi que le contact intime entre la solution liante et la poudre COIAP donne des grains rigides et résistants. En outre, les résultats des tests de désintégration des grains (Tableau 3.7) révèlent qu'une vitesse minimale de rotation de mélangeur de 200 tr/min demeure nécessaire pour pouvoir préparer des grains résistants vis-à-vis de l'eau.

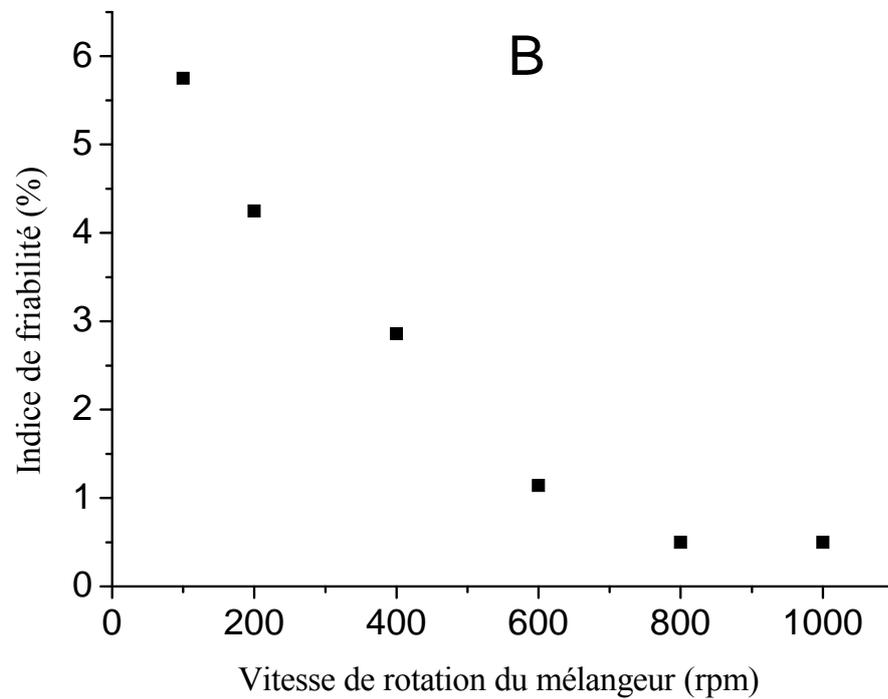
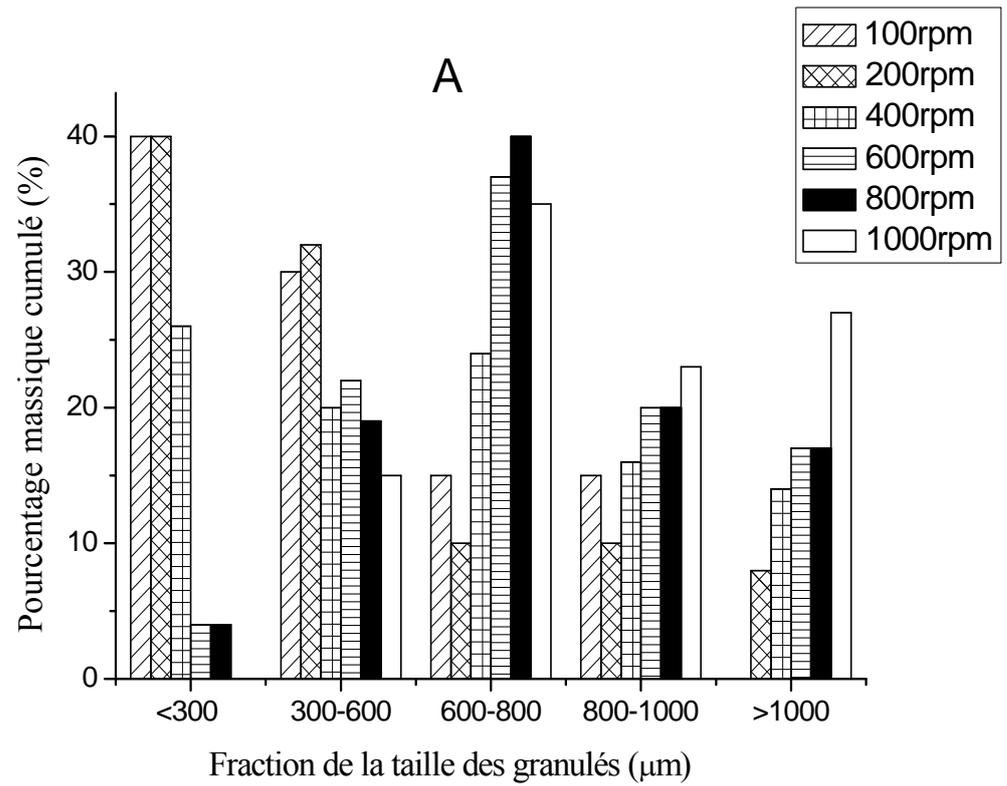


Figure 3.14 : Effet de la vitesse de rotation du mélangeur sur : (A) : Pourcentage massique cumulé (B) : Indice de friabilité des grains d'argile pontée COIAG préparés.

Tableau 3.7 : Résultats des tests de délitement des granulés à différentes vitesses de rotation du mélangeur.

<i>Vitesse de rotation du mélangeur (tr/min)</i>	<i>Résultat de test de délitement</i>
100	Désagrégation
200	Non Désagrégation
400	Non Désagrégation
600	Non Désagrégation
800	Non Désagrégation
1000	Non Désagrégation

Les observations au MEB (Figure 3.15) montrent que les grains COIAG préparés à des vitesses de rotation de mélangeur plus élevées sont plus sphériques que ceux préparés avec des vitesses plus faibles.

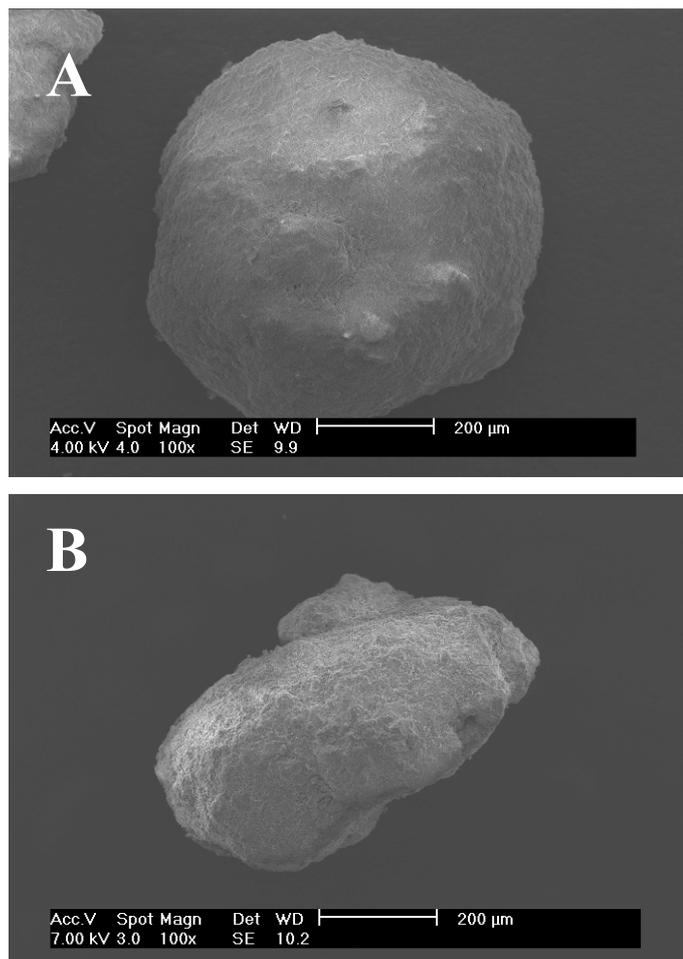


Figure 3.15: Photos obtenues au M.E.B des grains d'argile pontée COIAG préparés à deux vitesses de rotation du mélangeur : (A) : 800 tr/min et (B) : 100 tr/min.

3.2.2. Influence de la granulation sur les propriétés de l'argile

3.2.2.1. Spectroscopie IRTF et diffraction des rayons X

Sur la Figure 3.16 sont présentés les spectres IRTF de la solution liante, des argiles pontées sous forme de poudre (COIAP) et granulée (COIAG). L'examen de ces spectres montre qu'il n'y a pas de réactions chimiques entre ces deux types de matériaux puisque les propriétés de la solution liante ainsi que celles de l'argile pontée restent bien conservées après la granulation.

Par ailleurs, l'analyse des grains d'argile pontée COIAG par la diffraction des rayons X (Figure 3.17) montre que la distance basale après granulation demeure constante aux alentours de 18,4 Å. Cette constatation indique clairement que les polymères de silicone du liant ne sont pas intercalés dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite utilisée.

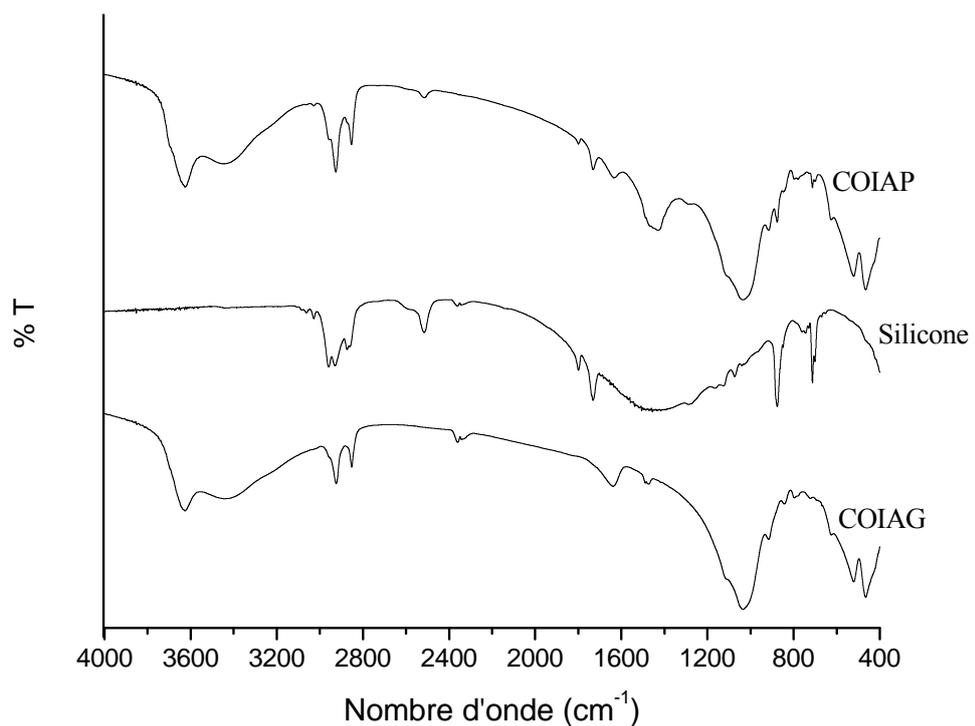


Figure 3.16 : Spectres IRTF des différents échantillons étudiés.

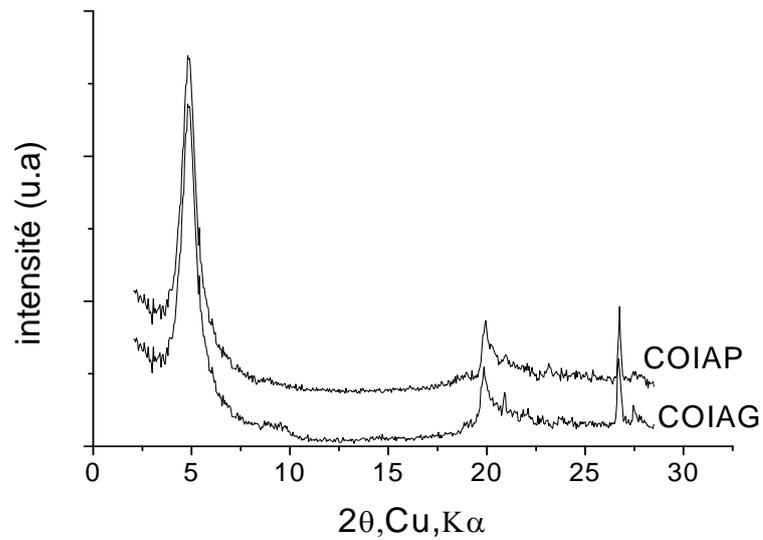


Figure 3.17 : Diffractogrammes des échantillons étudiés. __

3.2.2.2. Potentiel zêta

L'évolution du potentiel zêta des grains COIAG préparés en fonction du pH est représentée sur la Figure 3.18 ci-dessous. Celle-ci montre clairement que la valeur de PIE des grains COIAG reste pratiquement inchangée (PIE = 5,3) par rapport à celle de la matrice COIAP (montm Al₁₃-CTAB sous forme de poudre).

A travers ces résultats, il apparaît clairement que la granulation humide du solide montm Al₁₃-CTAB par le polymère de silicone (utilisé comme solution liante) ne modifie pas les propriétés de surface de cette dernière.

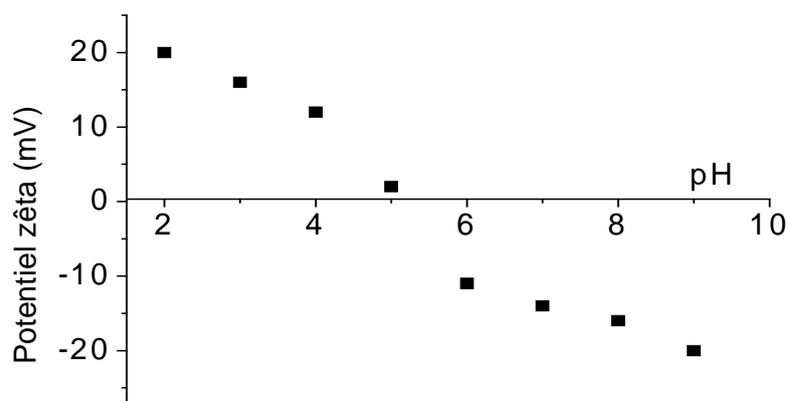


Figure 3.18 : Evolution du potentiel zêta des grains COIAG en fonction du pH.

3.2.3. Conclusion

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus concernant l'influence des paramètres liés à la granulation humide en mélangeur-granulateur montre que, pour un rapport massique de mouillage (L/S) donné, la concentration du liant ainsi que la vitesse de rotation du mélangeur ont un effet significatif sur les propriétés des grains obtenus. Par ailleurs, la variation de chaque paramètre peut entraîner des modifications dans les propriétés des grains.

En se basant sur les différents résultats obtenus, les conditions dressées dans le Tableau 3.8 sont maintenues comme conditions optimales de la granulation humide de l'argile pontée COIAP:

Tableau 3.8 : Conditions opératoires optimales de la granulation humide.

<i>Paramètres</i>	<i>valeurs</i>
Rapport massique de mouillage (L/S) (%)	80
Vitesses de rotation de mélangeur étudiées (tr/min)	800
Concentration de la solution liante (%)	40
Durée du processus (min)	6

3.3. Etude en réacteur statique de l'adsorption des deux colorants

Dans cette partie de notre étude, nous nous sommes proposés d'évaluer l'efficacité de cette nouvelle génération de grains COIAG dans l'adsorption de deux colorants basiques modèles: le Jaune Basique 28 (JB28) et le Vert Malachite (VM).

Dans un premier temps, des tests d'adsorption, en réacteur discontinu et en systèmes monocomposés simples seront effectués. Les résultats attendus devraient permettre de mettre en évidence le comportement de ces nouveaux types de grains COIAG envers chacun des deux colorants ciblés. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à examiner l'adsorption compétitive en système binaire du couple (JB28/VM) sur les supports COIAG. En dernier, des tests d'adsorption dynamique dans un lit fixe du VM seulement sur les grains COIAG seront effectués.

3.3.1. Cinétiques d'adsorption

3.3.1.1. Résultats en systèmes monocomposés simples

Quatre tailles de grains COIAG (300–400 ; 400–600 ; 700–800 et 1000–1200 μm) ont été successivement utilisées dans les tests d'adsorption de chaque colorant de concentration initiale égale à 100 mg/L. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux retrouvés en utilisant le même adsorbant mais sous forme de poudre (COIAP) dont la granulométrie est inférieure à 50 μm .

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du JB28 et du VM, à pH6, obtenues sur les adsorbants en poudre de type COIAP ainsi que celles obtenues sur les grains COIAG sont données sur les Figure 3.19 et 3.20.

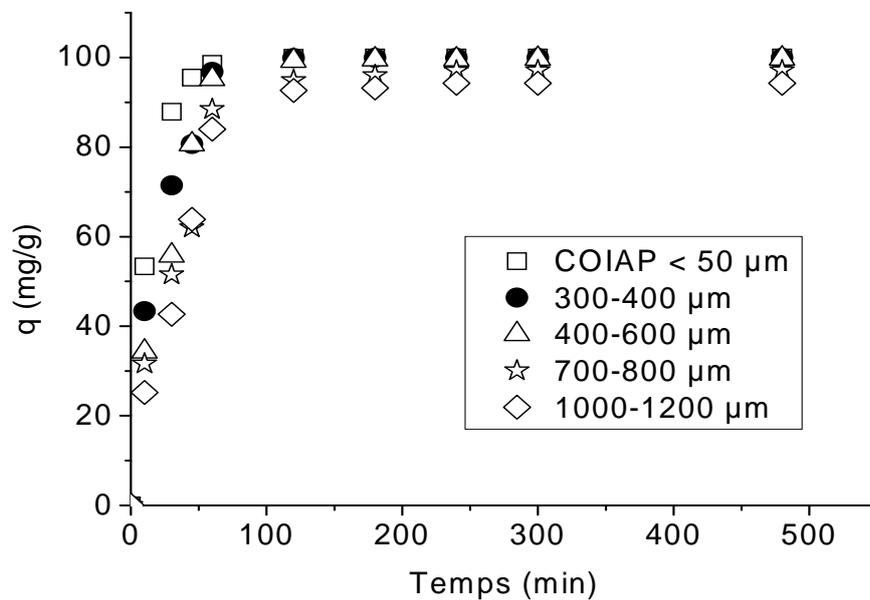


Figure 3.19: Cinétiques d'adsorption du Jaune basique 28 sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.

Pour ces deux types d'adsorbants, ces courbes montrent clairement que la concentration du soluté décroît exponentiellement au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre adsorbant-adsorbé. Ainsi au bout d'environ 60 minutes, la concentration n'évolue plus, aussi bien pour la poudre ($d_p < 50 \mu\text{m}$) que pour les grains de petites tailles (300–400 μm) contrairement aux grains grossiers de grandes dimensions (400–600 ; 700–800 et 1000–1200 μm) où les équilibres d'adsorption ne sont pas encore atteints.

Cette différence est due aux phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. D'une manière générale, les cinétiques d'adsorption semblent être gouvernées, pour les deux types d'adsorbants, par les phénomènes suivants :

- Transfert de matière externe,
- Transfert de matière interne macroporeux,
- Transfert de matière interne microporeux,
- Adsorption physique.

Dans ces conditions, il est clairement montré dans le cas des grains COIAG que plus la granulométrie est faible, moins la limitation au transfert externe est importante et plus l'accès à la totalité des pores devient plus facile.

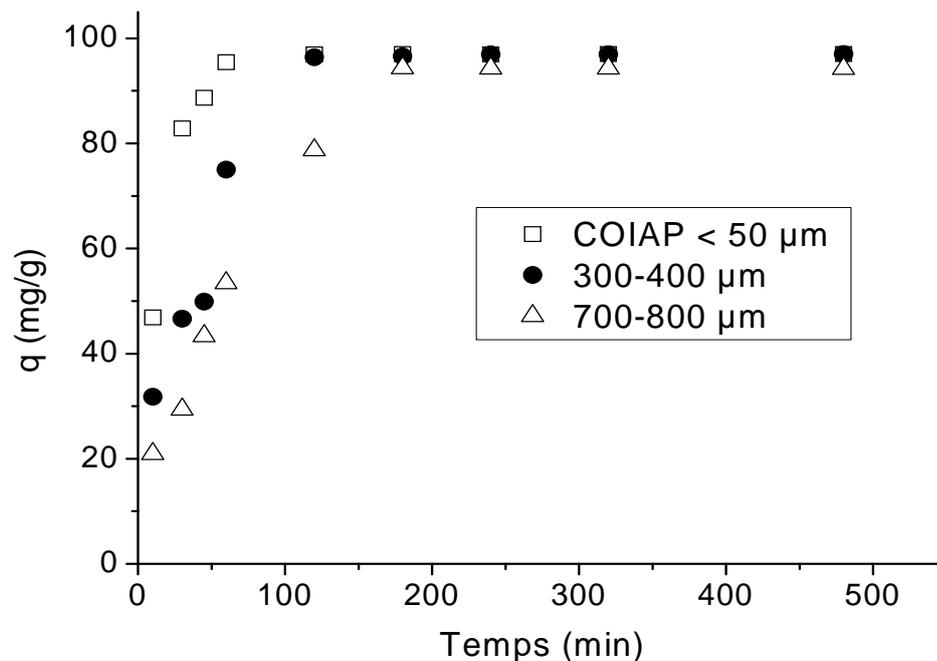


Figure 3.20: Cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions d'argiles pontées utilisées.

L'examen comparatif des courbes présentées dans les Figures 3.19 et 3.20 montre clairement que les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des solides adsorbants utilisés. Compte tenu des différences dans les structures moléculaires avec des solubilités, de polarités et des groupements fonctionnels différents, les quantités adsorbées à l'équilibre varient selon l'ordre séquentiel suivant : Jaune Basique 28 < Vert Malachite.

L'étude des cinétiques d'adsorption du JB28 et du VM sur les différentes fractions argileuses indique, de façon générale, qu'un temps de contact de huit heures est généralement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Cette durée de huit heures de contact sera appliquée dans les différents tests d'adsorption ultérieurs.

3.3.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des colorants sur la poudre (COIAP) ainsi que sur les grains (COIAG) ont été modélisées par des équations classiques en utilisant le logiciel Pro ORIGIN 8.

3.3.1.2.1. Modèle de diffusion externe

Dans le but d'évaluer l'importance de l'étape de diffusion externe, nous avons jugé utile d'utiliser le modèle classique de transfert de masse basé sur la loi de Fick. L'équation de ce modèle se présente comme suit :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k_f \left(\frac{a}{V} \right) t = k_f' t \quad \text{Eq 3.1}$$

Les valeurs du coefficient de transfert de masse externe (k_f') calculées à partir de ce modèle sont portées également dans le Tableau 3.9. L'exploitation de la Figure 3.21 ci-dessous permet de déterminer le coefficient de diffusion externe relatif à l'adsorption du colorant JB28 sur le support COIAP.

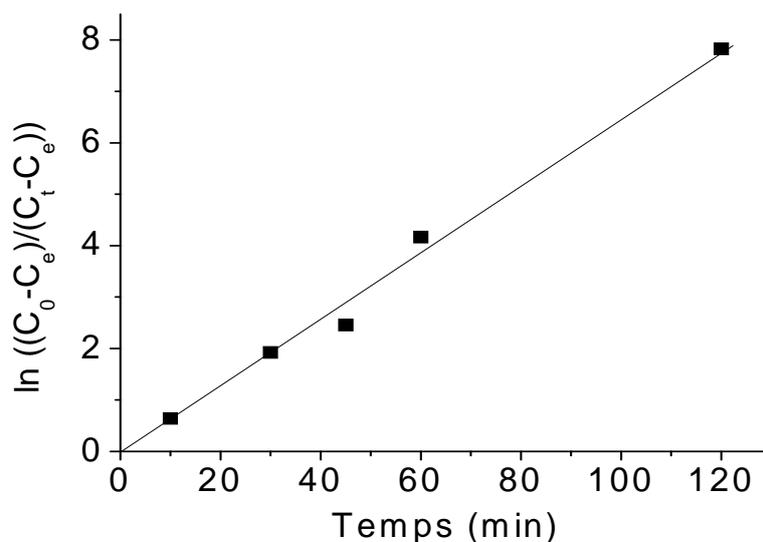


Figure 3.21 : Exemple d'application du modèle de diffusion externe dans l'adsorption du JB28 sur support COIAP.

Tableau 3.9 : Résultats d'application du modèle classique de transfert de masse.

	<i>Jaune Basique 28</i>		<i>Vert Malachite</i>	
<i>Taille des grains</i> <i>(μm)</i>	<i>$k'_f \times 10^2$</i>	<i>R^2</i>	<i>$k'_f \times 10^2$</i>	<i>R^2</i>
<i>COIAP < 50</i>	6,403	0,990	5,750	0,990
<i>300–400</i>	5,760	0,980	4,203	0,938
<i>400–600</i>	3,750	0,988	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
<i>700–800</i>	3,086	0,987	2,104	0,947
<i>1000–1200</i>	2,931	0,960	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>

Arrivés à ce stade, nous pensons qu'il est utile de préciser qu'une augmentation dans la taille des grains induirait une décroissance de la valeur du coefficient de transfert de masse externe (k'_f) aussi bien pour le JB28 que pour le VM. Ce phénomène est dû probablement à la diminution de la surface externe des grains COIAG.

3.3.1.2.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. L'expression de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$q_t = k_p t^{0,5} \quad \text{Eq 3.2}$$

où

q_t : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_p : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$).

Les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ sont présentés sur la Figure 3.22. Dans tous les cas, nous notons que ces courbes présentent une partie initiale linéaire qui s'étend jusqu'à 80 à 90 % de l'équilibre (correspondant à la diffusion intra-particulaire) suivie par une seconde partie qui correspond à un plateau où la diffusion intra-particulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution. Les données obtenues correspondant à la partie linéaire de l'application de ce modèle sont regroupées dans le Tableau 3.10 suivant.

Tableau 3.10 : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire.

<i>Taille des grains</i> (μm)	<i>Jaune Basique 28</i>		<i>Vert Malachite</i>	
	K_p (JB28)	R^2	K_p (VM)	R^2
COIAP < 50	14,160	0,989	13,352	0,990
300–400	12,540	0,998	8,761	0,980
400–600	11,563	0,995	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
700–800	10,222	0,990	6,760	0,990
1000–1200	9,604	0,984	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>

Nous constatons que les vitesses d'adsorption du JB28 sont plus élevées que celles obtenues avec le VM en particulier lorsque les diamètres des grains sont élevés. Les molécules du VM plus volumineuses que celles de JB28 semblent se diffuser de manière plus lente vers les sites d'adsorption des grains COIAG. Cette proposition a été déjà avancée antérieurement par Sun et Yang [111] ayant travaillé sur l'adsorption de certains colorants basiques en solution aqueuse sur les particules des résines.

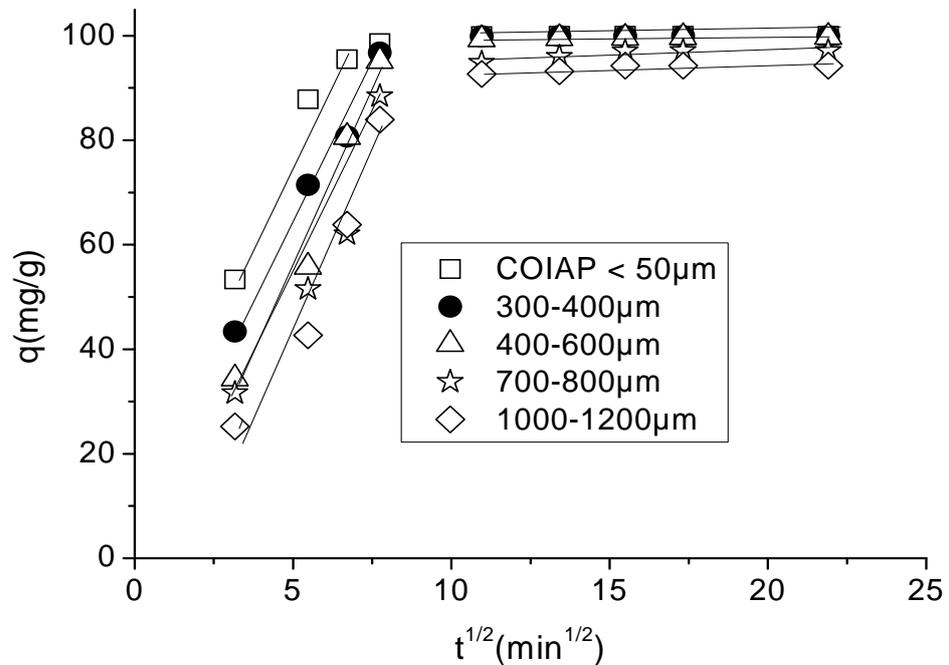


Figure 3.22: Exemples d'application du modèle de diffusion intra-particulaire dans l'adsorption du JB28 sur support COIAP.

3.3.1.2.3. Modèle de « réaction de surface »

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques ainsi que les coefficients d'ajustement déterminés sont exposés dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Constantes cinétiques d'adsorption des deux colorants pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

	<i>Modèle du pseudo-premier ordre</i>			
<i>Taille des particules (μm)</i>	<i>Jaune Basique 28</i>		<i>Vert Malachite</i>	
	$K_{1(JB28)} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2	$K_{1(VM)} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	R^2
<i>COIAP < 50</i>	7,404 ± 0,110	0,991	6,433 ± 0,180	0,997
<i>300-400</i>	4,563 ± 0,354	0,993	2,182 ± 0,280	0,946
<i>400-600</i>	3,480 ± 0,300	0,983	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
<i>700-800</i>	2,830 ± 0,200	0,988	1,390 ± 0,120	0,980
<i>1000-1200</i>	2,590 ± 0,200	0,980	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
	<i>Modèle du pseudo- deuxième ordre</i>			
	<i>Jaune Basique 28</i>		<i>Vert Malachite</i>	
	$K_{2(JB28)} \times 10^{-3}$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2	$K_{2(VM)} \times 10^{-3}$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
<i>COIAP < 50</i>	1,121 ± 0,181	0,980	1,070 ± 0,140	0,935
<i>300-400</i>	0,703 ± 0,092	0,930	0,262 ± 0,040	0,925
<i>400-600</i>	0,472 ± 0,042	0,926	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
<i>700-800</i>	0,371 ± 0,060	0,994	0,130 ± 0,020	0,963
<i>1000-1200</i>	0,320 ± 0,090	0,922	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux colorants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieures à 0,98. Ces résultats concordent avec ceux de Yener [112] relatifs à l'adsorption du JB28 sur une amberlite.

Par ailleurs, les valeurs de la constante de vitesse k_1 , dans le cas de l'argile pontée sous forme de poudre (COIAP) sont d'autant plus élevées que les grains COIAG plus grossiers. Ceci indique que la vitesse d'adsorption est régit par le transfert de masse.

3.3.2. Isothermes d'équilibre d'adsorption

3.3.2.1. Résultats en systèmes monocomposés simples

Dans un premier temps, les isothermes d'équilibre d'adsorption du JB28 sur l'argile pontée en poudre (COIAP) et en grains (COIAG) ont été étudiées à pH6 et à une concentration initiale de 100 mg/L. L'objectif principal est de pouvoir sélectionner deux classes de grains COIAG à base d'argile pontée organophyle. La Figure 3.23 regroupe les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption de JB28 par les différentes fractions étudiées.

L'évolution de la capacité d'adsorption q_e à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre C_e montre globalement une bonne capacité d'adsorption du Jaune Basique 28 vis-à-vis de toutes les fractions argileuses utilisées. De façon générale et quelque soit la granulométrie, les grains COIAG semblent se comporter similairement aussi bien envers le JB28 qu'envers le VM et chaque isotherme comporte les phénomènes suivants :

- ✓ Un premier domaine, pour les faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration en solution ;
- ✓ Un deuxième domaine sous forme de palier pour lequel la quantité adsorbée reste pratiquement constante quelle que soit la concentration résiduelle.

La présence d'un tel palier montre de façon très claire l'effet de pseudo-saturation traduit par des capacités maximales d'adsorption des adsorbats par les différentes fractions d'argile pontée. La Figure 3.24 montre aussi que cette capacité d'adsorption dépend

fortement de la taille de particule de l'argile pontée. En effet, une meilleure capacité d'adsorption du JB28 est obtenue lorsque la granulométrie est plus faible et ayant une surface de contact plus élevée.

Ces résultats sont logiques et en accord avec ceux obtenus par Ôzacar et al. [113] ayant étudié l'adsorption de certains colorants acides (bleu acide 40 et jaune acide 17) sur un charbon actif granulé CAG.

En ce qui concerne le Vert Malachite (VM), la capacité d'adsorption est légèrement supérieure par rapport à celle obtenue avec JB28 pour l'ensemble des tailles de grains COIAG utilisées. A partir de ces premiers résultats, deux classes de grains d'argiles pontées (COIAG) ont été sélectionnées dans la suite de cette étude.

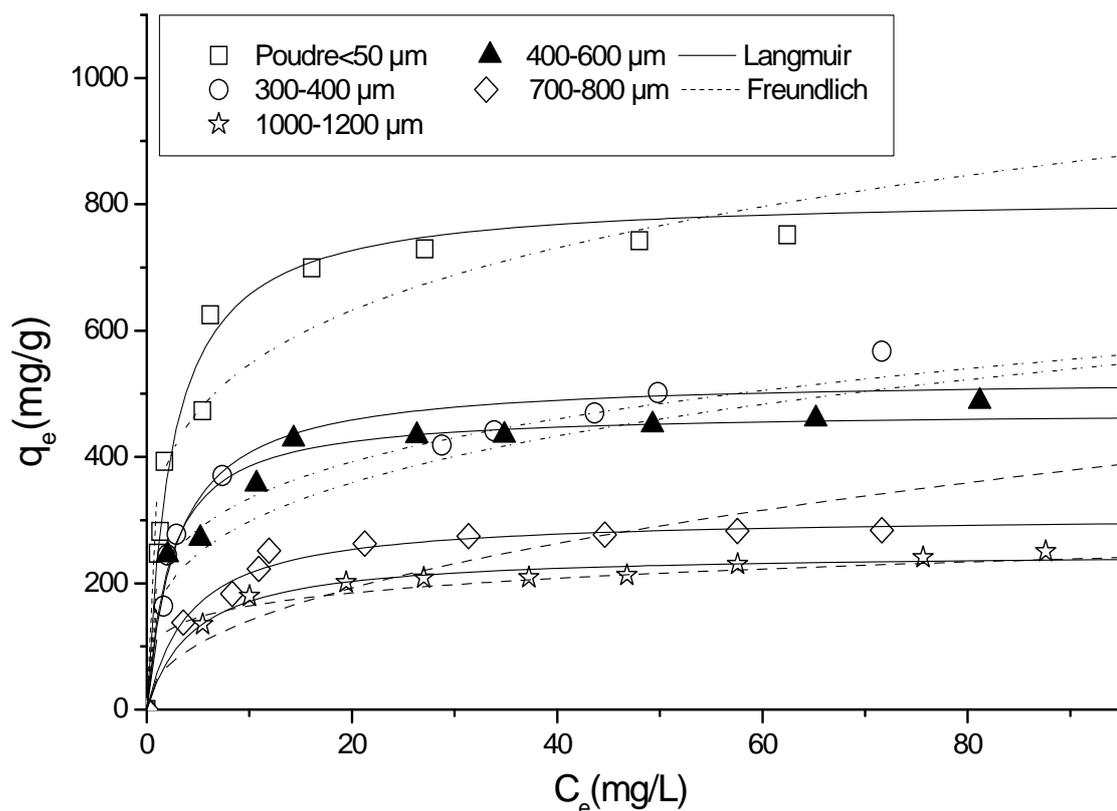


Figure 3.23 : Isothermes d'adsorption du Jaune Basique 28 sur les différentes fractions de l'argile pontée.

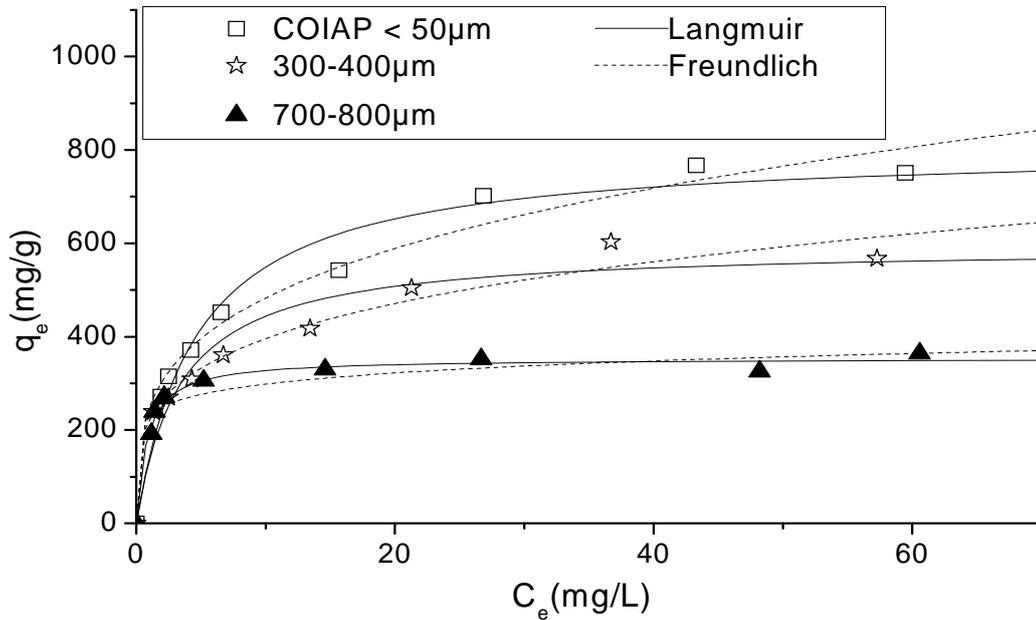


Figure 3.24 : Isothermes d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions de l'argile pontée.

3.3.2.2. Influence de pH sur l'adsorption en corps pure

A ce stade de notre étude, nous précisons que les argiles pontées que nous avons préparées en suspension aqueuse imposent un pH acide aux alentours de 4-5. L'effet du pH sur l'adsorption des deux colorants (JB28 et VM) sur les grains COIAG a été testé en utilisant des solutions de colorants tamponnées aux pH 6 et 3. Les Figures 3.25 et 3.26 présentent les isothermes d'adsorption des deux colorants obtenues pour toutes les fractions de grains à ces deux pH choisis (pH 3 et 6).

Les courbes obtenues montrent de façon générale que l'adsorption de ces deux colorants sont maximales à pH =6. Ainsi, lorsque le pH du milieu diminue de 6 à 3, la capacité d'adsorption diminue, elle aussi, de façon significative. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

A pH 6 ($pH > pHPZC$), c'est la charge négative qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il pourrait y exister des attractions électrostatiques sensiblement élevées entre les charges négatives de la surface de l'adsorbant et celles positives du colorant, provoquant ainsi, une augmentation de la capacité d'adsorption.

Au pH plus faible ($\text{pH}=3 < \text{pH}_{\text{PZC}}$), la surface de l'adsorbant apparait chargée positivement et l'adsorption est défavorisée. L'excès des ions H^+ provoquerait probablement une répulsion électrostatique entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et celles des espèces cationiques du colorant.

A noter que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Olgun et al. [114], Turabik [115] et Aravindhan et al. [116] relatifs à l'adsorption du JB28 sur plusieurs adsorbants de natures différentes.

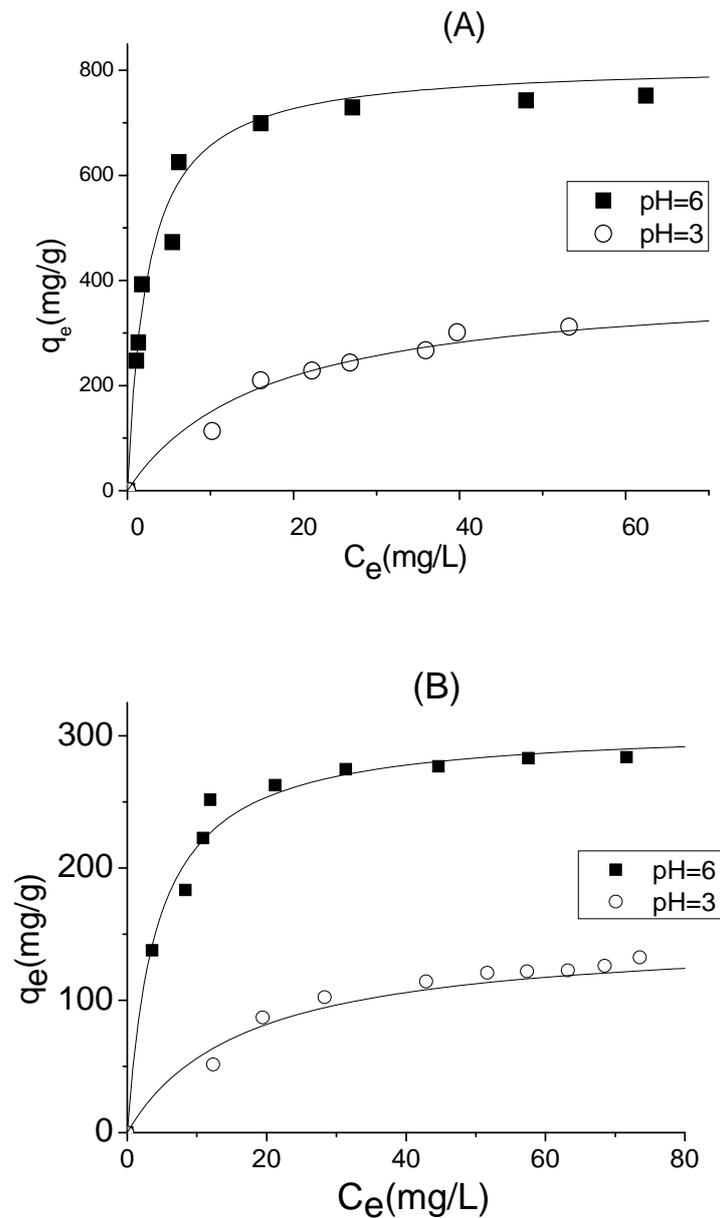


Figure 3.25: Effets du pH sur l'adsorption du JB28 : (A) : Poudre (COIAP), (B) : grains COIAG (700-800 μm).

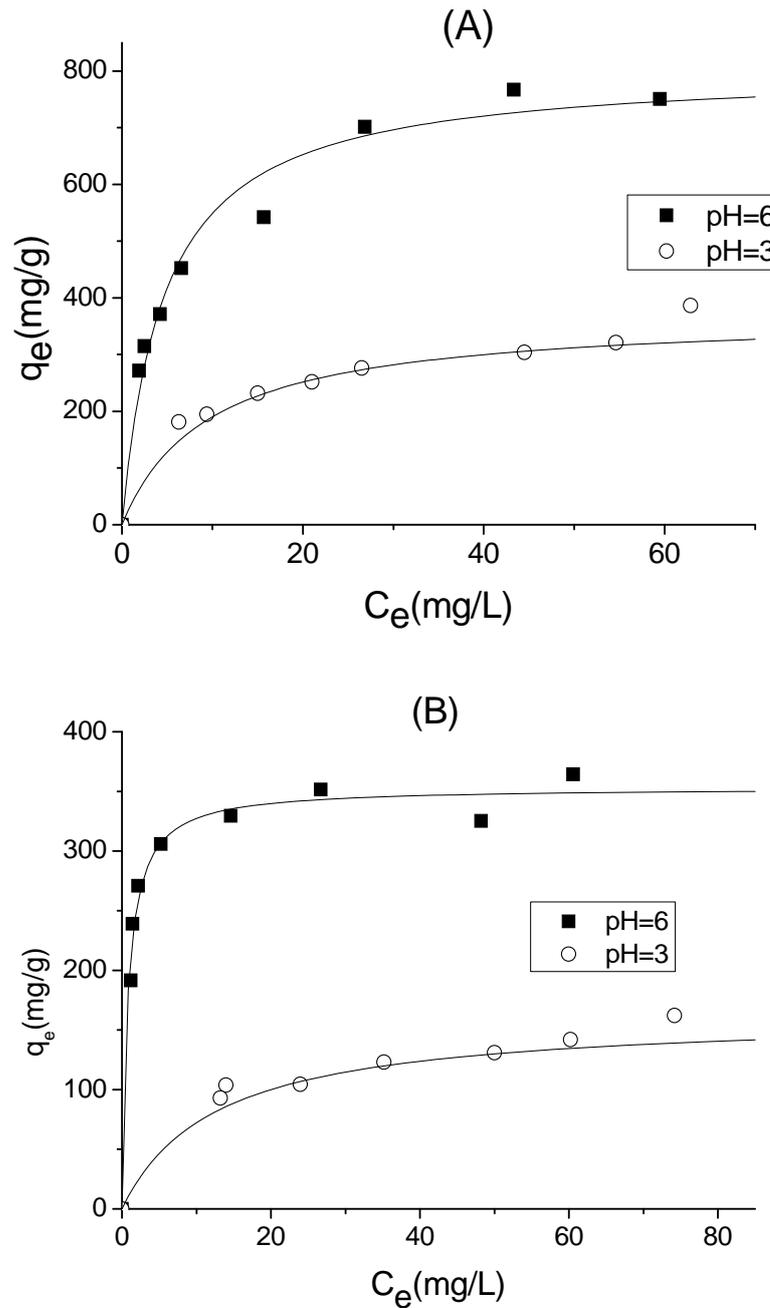


Figure 3.26: Effets du pH sur l'adsorption du VM: (A) : Poudre (COIAP),
(B) : grains COIAG (700-800 μm).

3.3.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur les argiles pontées en poudre (COIAP) et/ou en grains (COIAG) par les modèles exposés dans la partie bibliographique, a été ajustée à l'aide de la régression non linéaire.

Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et consignés dans les Tableaux 3.12 et 3.13. ci-dessous.

Tableau 3.12 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du Jaune Basique 28 sur les différentes fractions de l'argile pontée.

Taille des grains (μm)	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$)	n	R^2
COIAP < 50	3	408	0,060	0,990	76	0,360	0,950
	6	780	0,450	0,980	337	0,210	0,860
300-400	3	292	0,070	0,980	81	0,260	0,970
	6	514	0,350	0,958	197	0,230	0,940
400-600	3	234	0,030	0,935	30	0,410	0,911
	6	464	0,4490	0,807	160	0,270	0,790
700-800	3	154	0,060	0,990	45	0,240	0,960
	6	307	0,230	0,980	50	0,450	0,800
1000-1200	3	100	0,080	0,718	31	0,230	0,803
	6	247	0,220	0,932	111	0,170	0,920

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes qui sont de type I sont généralement obtenus dans le cas d'adsorbants microporeux soumis à une saturation progressive des sites d'adsorption qui sont sensiblement équivalents.

Les valeurs des paramètres de Freundlich indiquent d'une manière générale que les adsorptions sont favorables pour les deux colorants. Néanmoins, la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir où les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont généralement supérieures à 0,94.

Par ailleurs, les capacités d'adsorption q_m obtenues pour chaque colorant confirment la tendance observée précédemment (tendance observée dans l'étude cinétique) en suivant le même ordre d'affinité adsorbant-adsorbat. Ce résultat confirme bien que le JB28 s'adsorbe de manière homogène sur la surface de l'argile pontée.

Tableau 3.13: Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du Vert Malachite sur les différentes fractions argileuses.

Taille des grains (μm)	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n / \text{g}$)	n	R^2
COIAP < 50	3	393	0,102	0,890	98	0,310	0,950
	6	804	0,215	0,980	250	0,286	0,970
300-400	3	332	0,070	0,950	62	0,363	0,920
	6	593	0,297	0,950	222	0,251	0,950
700-800	3	171	0,085	0,850	44	0,288	0,930
	6	353	1,268	0,980	231	0,111	0,810

Les capacités maximales d'adsorption exprimées en masse de colorant par unité de masse d'adsorbant obtenues avec les grains COIAG ont été recalculées en prenant en compte la teneur en liant. Les résultats correspondant sont dressés dans le Tableau 3.14 ci-après.

La comparaison entre les capacités d'adsorption q_m de l'argile COIAP avec celles q_m^* corrigées relatives aux quatre fractions de grains COIAG montre que la masse active de l'argile pontée accessible semble être réduite et limitée par la présence des molécules du silicone.

Pour la granulométrie fine, cette capacité d'adsorption est faiblement réduite (13 %) en comparaison avec celle dont la granulométrie est la plus grande où on atteint une réduction plus importante de l'ordre de 48 %.

Tableau 3.14 : Capacités maximales d'adsorption corrigées obtenues pour les grains COIAG.

Taille des grains (μm)	pH	JB28		VM	
		q_{max} (mg/g)	q_{max}^* (mg/g)	q_{max} (mg/g)	q_{max}^* (mg/g)
300-400	3	292	384	332	436
	6	514	676	593	780
400-600	3	234	307	Non déterminée	Non déterminée
	6	464	610	Non déterminée	Non déterminée
700-800	3	154	202	171	225
	6	307	464	353	464
1000-1200	3	100	131	Non déterminée	Non déterminée
	6	247	324	Non déterminée	Non déterminée

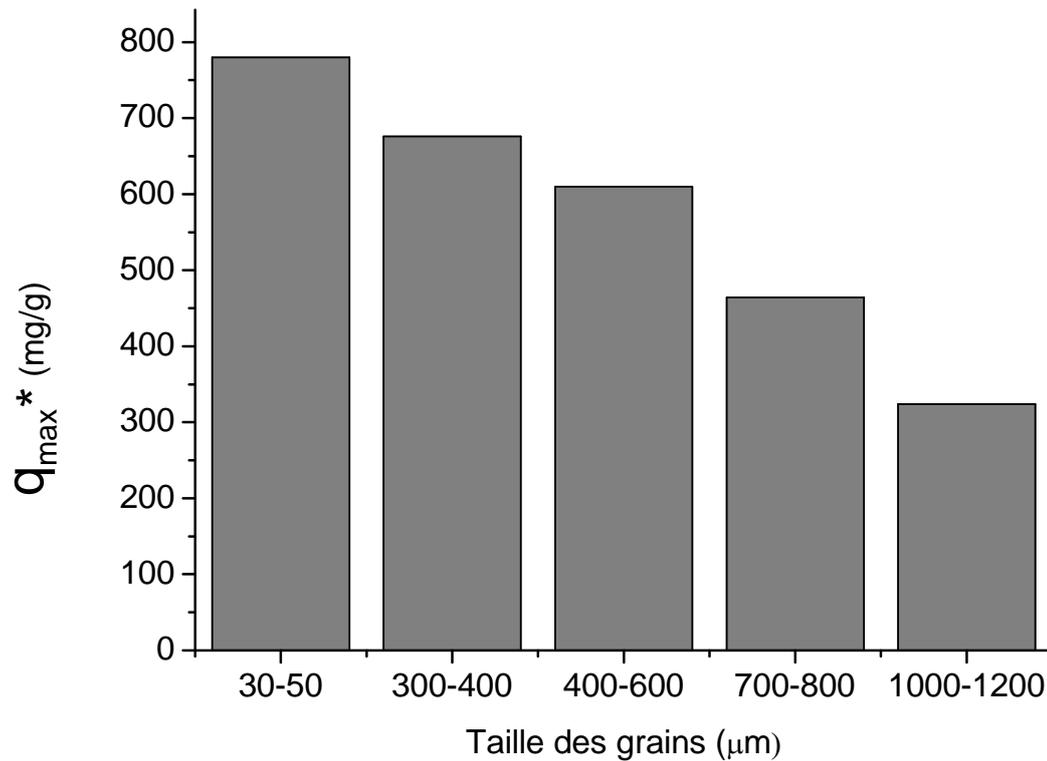


Figure 3.27 : Capacités d'adsorption corrigées (q_{max}^*) du colorant JB 28 sur les différentes fractions COIAG à pH=6.

Les capacités maximales d'adsorption (q_m) du JB28 et VM obtenues dans cette présente étude, ont été comparées avec celles obtenues dans d'autres travaux comme le montrent le Tableau 3.15. Ces valeurs montrent de façon claire que les grains d'argile pontée COIAG présentent des pouvoirs d'adsorption très élevés vis-à-vis des deux colorants testés au même titre que le charbon actif.

Ainsi, grâce à la grande efficacité de cette nouvelle génération de grains adsorbants, l'utilisation de ces nouvelles matrices hydrophobes et organophyles pourraient être envisagée dans le futur dans le domaine de traitement des eaux.

Tableau 3.15: Comparaison entre les capacités maximales d'adsorption (q_{max}) de JB 28 vis-à-vis de différents adsorbants de natures différentes.

<i>Adsorbant</i>	<i>q_{max}</i> <i>(mg/g)</i>	<i>pH</i>	<i>Référence</i>
Clinoptililite	59	6-6.5	[112]
Déchets de l'industrie de Bore	75	9	[114]
Bentonite	256	8	[115]
Algues Vertes	27	8	[116]
Charbon Actif (F-400)	860	-	[117]
Charbon Actif (noyaux de datte et de fruits)	600	-	[117]
Poudre COIAP	780	6	(Cette étude)
Grains COIAG :			
300-400 μm	514	6	(Cette étude)
400-600 μm	464	6	(Cette étude)
700-800 μm	307	6	(Cette étude)
1000-1200 μm	247	6	(Cette étude)

3.3.4. Adsorption compétitive

3.3.4.1. Isothermes d'adsorption en mélange binaire

L'adsorption d'un soluté (colorant) dans un système monocomposé simple est fonction uniquement des interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (argile pontée). Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant en système binaire, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté au détriment de l'autre est donc reliée à sa capacité vis-à-vis de l'eau pure en absence du soluté compétiteur.

Dans cette partie de notre étude, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple (JB28 et VM) en mélange binaire sur les supports adsorbants COIAP et/ou COIAG. Dans les mélanges binaires utilisés, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ✓ Taille des fractions (300-400 μm) et (700-800 μm),
- ✓ Rapports molaires $r = (\text{JB28}/\text{VM})$ allant de 1/9 jusqu'à 9/1.

Les concentrations initiales des deux colorants dans le système binaire sont identiques et égales à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les résultats correspondants sont à chaque fois comparés à ceux relatifs obtenus dans les systèmes monocomposés simples. Pour illustrer l'influence du rapport molaire entre les deux colorants, nous présentons dans les Figures 3.28 et 3.29 les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption compétitive des deux colorants testés sur les trois fractions COIAG.

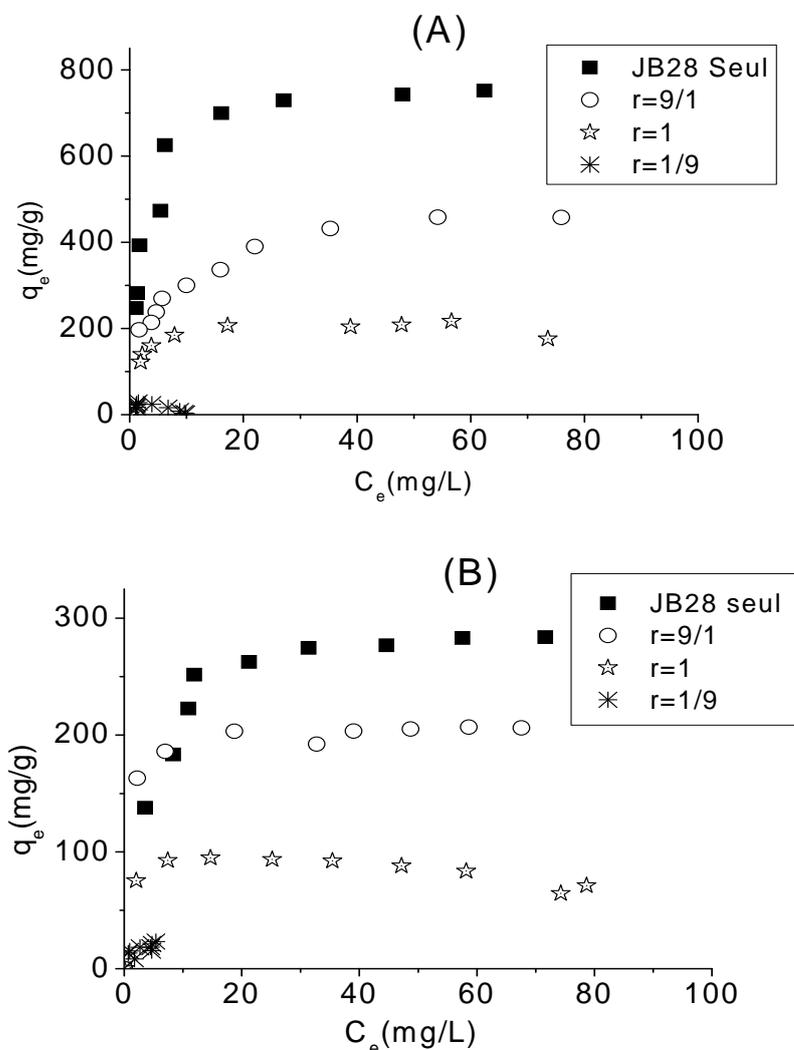


Figure 3.28 : Isothermes d'adsorption du JB28 en mélange binaire à pH=6 sur : (A) Poudre COIAP. (B) Grains COIAG de taille 700-800 μm .

La comparaison de ces courbes indique que, dans les conditions expérimentales employées au cours de cette étude, l'adsorption de JB28 en système binaire sur les supports COIAP et COIAG est différente de celle obtenue lorsqu'il est seul en solution monocomposé simple. Dans tous les cas, les variations semblent respecter l'ordre séquentiel suivant relatif à la capacité d'adsorption en système seul : Poudre > 300-400 μm > 700-800 μm .

D'une manière générale et pour tous les rapports molaires utilisés ($r=JB28/VM$), nous remarquons que les capacités d'adsorption en système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en système monocomposé simple. Le même phénomène est observé pour le Vert Malachite (Figure 3.29). Ces constatations semblent contredire certains auteurs ayant travaillé avec d'autres mélanges de micropolluants [118,119]. Ces résultats montrent aussi et de façon plus claire que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant.

Ce constat permet d'appuyer davantage les données disponibles de la littérature qui stipulent que deux composés organiques en mélange binaire pourraient rentrer en compétition vis-à-vis des sites d'adsorption. Aussi, lorsque les deux solutés d'un même couple présentent des propriétés physico-chimiques très proches et peuvent accéder de manière équivalente à ces sites.

Dans le domaine du pH étudié (3 et 6), les deux colorants JB et VM existent sous des formes protonées (formes cationiques) alors que la surface de l'argile pontée organophyle est négative. Ceci se traduit par une compétition de ces espèces cationiques des deux adsorbats envers les mêmes sites de l'adsorbant à travers des forces électrostatiques. Une telle compétition en mélange binaire entraînerait automatiquement une diminution dans les capacités d'adsorption observées dans les systèmes monocomposés simples.

Par ailleurs, la capacité d'adsorption du VM (q_{MG}), en système binaire reste toujours supérieure à celle du JB28 (q_{BY28}) quelque soit la taille des grains COIAG et pour l'ensemble des rapports molaires choisis $r=JB28/VM$ comme l'indique le Tableau 3.16. Ces constatations sont concordantes avec celles déjà évoquées lorsque les deux colorants sont utilisés en systèmes monocomposés simples.

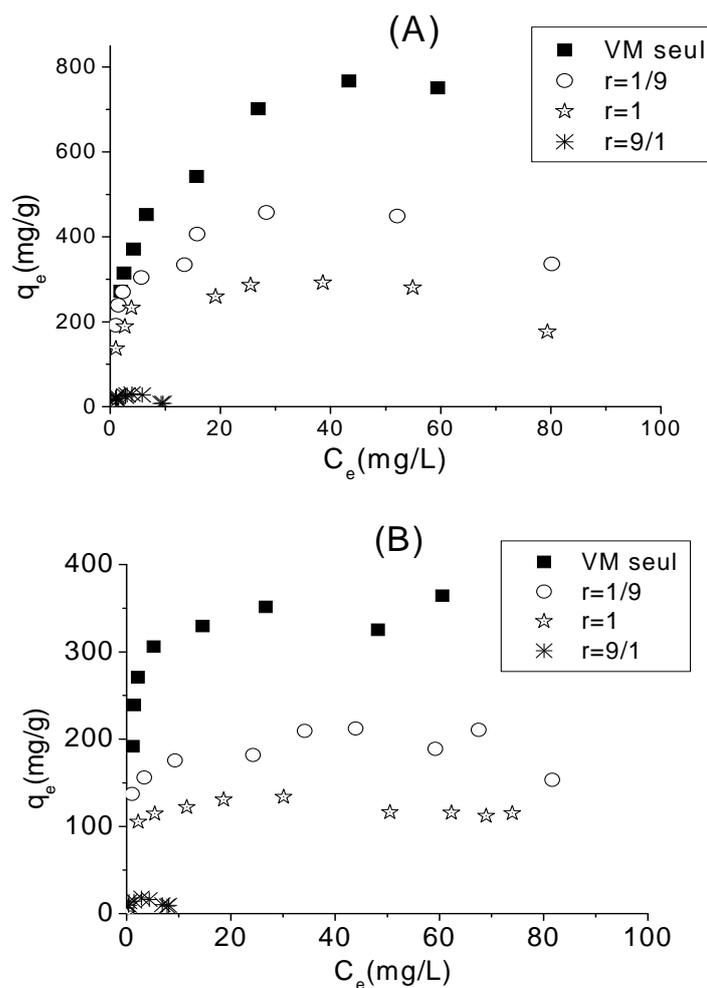


Figure 3.29: Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire à pH=6 sur :
(A) Poudre COIAP ; (B) Grains COIAG de taille 700-800 μm .

Tableau 3.16: Comparaison entre les quantités adsorbées de JB28 et VM en système seul et en système binaire à pH=6.

Taille des particules (μm)	Rapport molaire $r = \text{JB28}/\text{VM}$	Quantité adsorbée de JB28 (mg/g)	Quantité adsorbée de VM (mg/g)
COIAP < 50	seul	780	804
	9/1	455	460
	1	216	290
COIAG 300-400	seul	514	593
	9/1	340	342
	1	124	173
COIAG 700-800	seul	307	353
	9/1	206	210
	1	90	130

3. 3. 4. 2. Influence du pH sur l'adsorption compétitive

Afin d'étudier l'influence du pH de milieu sur l'adsorption compétitive, des expériences d'adsorption ont été effectuées en faisant varier le pH du milieu de 3 à 6. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 3.30 et 3.31 ci-après.

L'examen de ces courbes montre globalement que le pH du milieu a un effet significatif sur l'adsorption compétitive des deux colorants ciblés. Ainsi, pour le pH acide (pH=3), les isothermes montrent une diminution bien remarquable dans l'adsorption pour l'ensemble des rapports molaires ($r=JB28/VM$) utilisés. Cette baisse dans l'adsorption serait due probablement à un autre effet de compétition des ions de H^+ qui viendraient s'ajouter à la compétition des espèces cationiques des deux colorants. Des résultats semblables sont observés dans le cas de l'argile granulée (COIAG).

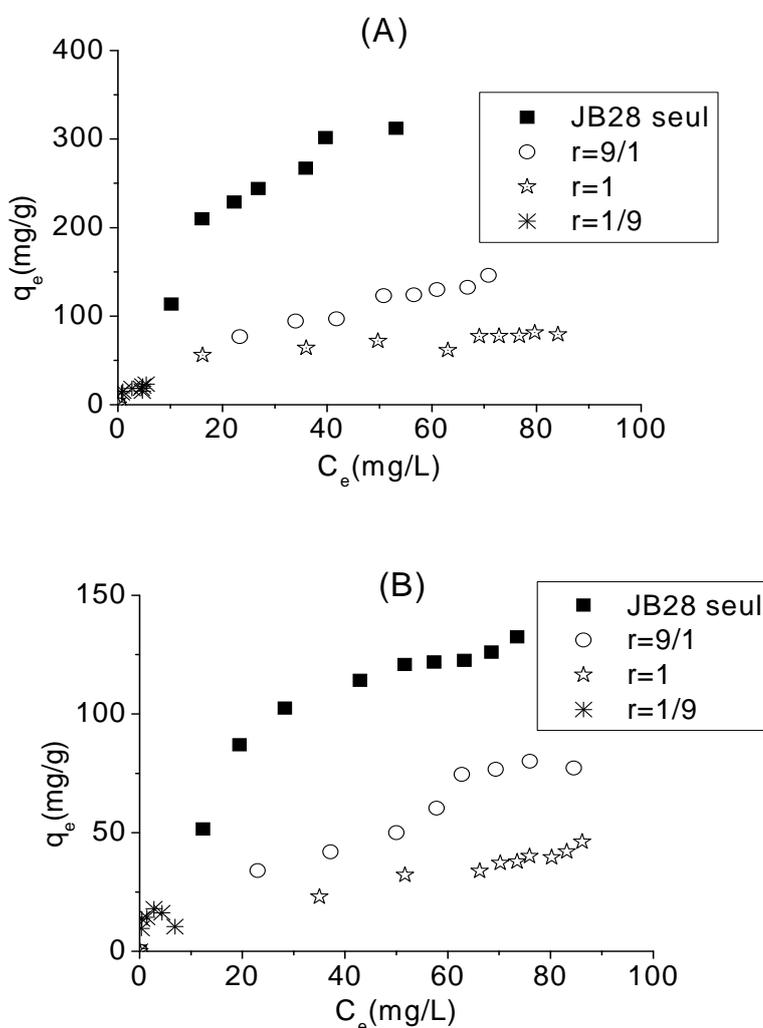


Figure 3.30 : Isothermes d'adsorption du JB28 en mélange binaire à pH=3 sur :
(A) Poudre COIAP ; (B) Grains COIAG de taille 700-800 µm.

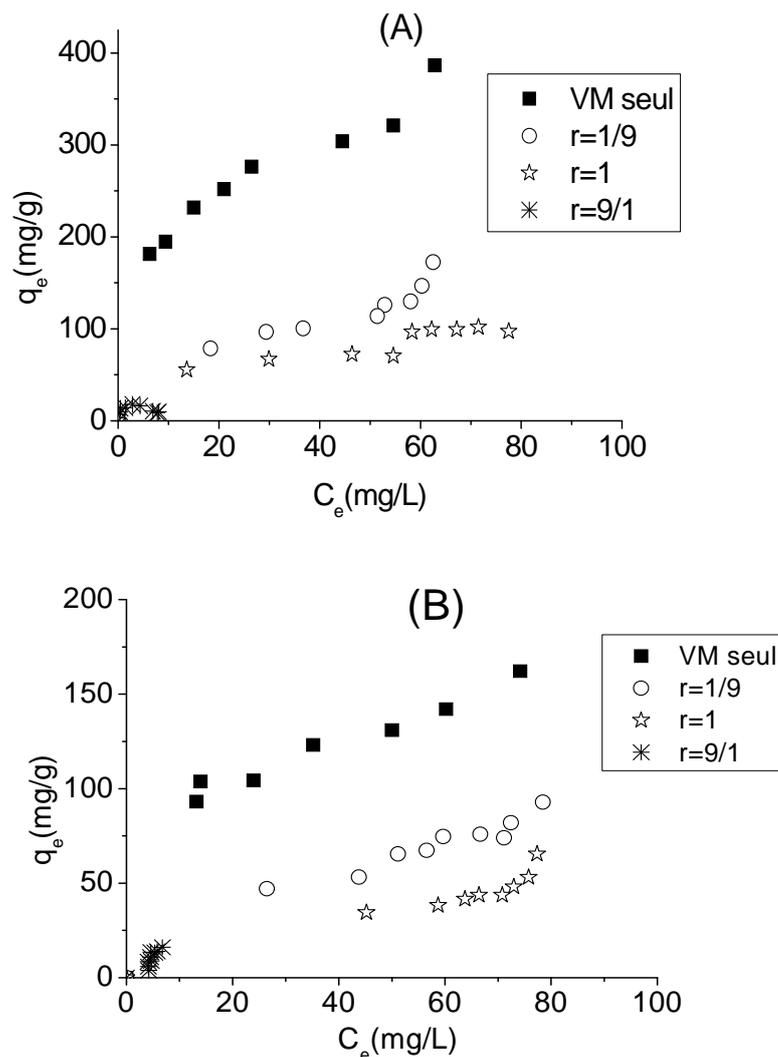


Figure 3.31: Isothermes d'adsorption du VM en mélange binaire à pH=3 sur :
 (A) Poudre COIAP ; (B) Grains COIAG de taille 700-800 µm.

3.3.4.3. Modélisation de l'adsorption compétitive

3.3.4.3.1. Modèle de Langmuir généralisé

Pour un mélange de deux composés, le modèle de Langmuir généralisé est basé sur les mêmes hypothèses que celui de Langmuir à un seul constituant (une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales) [86]. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients du modèle de Langmuir de chacun des solutés en solution monocomposé simple. En système binaire, on considère que ce modèle donne des résultats satisfaisants si les capacités maximales des deux espèces en systèmes simples sont sensiblement les mêmes c'est-à-dire $q_{\max 1} = q_{\max 2}$ [120].

Cette dernière condition est vérifiée dans le cas de l'adsorption des colorants JB28 et VM. Ainsi, nous avons appliqué le modèle de Langmuir généralisé, appelé version 1, à nos points expérimentaux. Il est souvent reporté dans la bibliographie que ce modèle simplifié ne concorde pas avec les résultats expérimentaux.

Pour cette raison, une autre version (version 2) a été proposée où les coefficients q_{\max} et $K_{L,i}$, en mélange, sont considérés différemment de ceux calculés en systèmes monocomposés simples. Ces paramètres doivent être alors identifiés à partir des résultats expérimentaux sur l'ensemble des données aussi bien pour les systèmes simples que pour les systèmes binaires. Le système d'équation est un système non linéaire basé sur le choix de la minimisation de la fonction racine carrée de l'erreur moyenne (F) comme critère de convergence en utilisant l'équation suivante :

$$F = \sum_{j=1}^k \left(\frac{q_{e,i} - q_{e,i}^*}{q_i} \right)^2 \quad \text{Eq 3.3.}$$

où

$q_{e,i}$: représente la quantité adsorbée expérimentale de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) ; $q_{e,i}^*$: représente la quantité adsorbée de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g) prévue par le modèle.

Le Tableau 3.17 regroupe les valeurs du critère de convergence pour les deux versions. L'examen de ce Tableau 3.18 montre que la valeur élevée du critère obtenu par la version 1 met en évidence l'écart entre les valeurs calculées et celles prédites.

Les quantités adsorbées expérimentales des deux colorants testés peuvent être comparées à celles prédites par la version 1 du modèle de Langmuir généralisé. Les Figures 3.32 (A) et (B) présentent les courbes de parité obtenues pour les différentes fractions de grains COIAG vis-à-vis de ces deux colorants.

Ces courbes de parité indiquent que la description du modèle de Langmuir généralisé par la version 1 est moins satisfaisante et varie aussi bien en fonction de la taille des grains d'adsorbant COIAG que les rapports molaires ($r = \text{JB28/VM}$) étudiés. Ce décalage est encore plus marqué lorsque ce rapport molaire est élevé. Nous expliquons cette variation par le fait que l'utilisation des coefficients obtenus dans les systèmes monocomposés simples présentent eux même déjà une source d'erreur dans le calcul de la quantité adsorbée à l'équilibre.

Par ailleurs, les résultats du Tableau 3.17 montrent que la version 2 du Langmuir généralisé donne de meilleurs résultats que la version 1 pour l'ensemble de rapports étudiés. En effet, la prédiction de la quantité adsorbée à l'équilibre est meilleure pour des faibles rapports molaires dans le mélange (BY28/MG). Pour les plus grands rapports, le modèle sous-estime la capacité d'adsorption des différentes classes d'argile pontée.

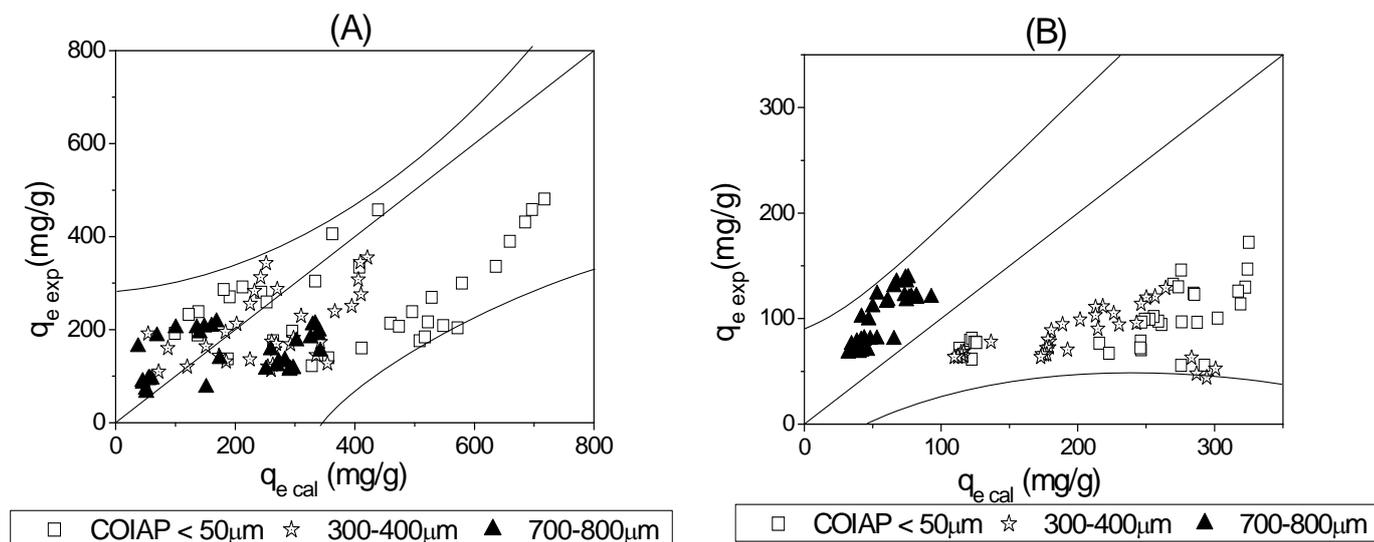


Figure 3.32: Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 1) pour l'adsorption de JB28 en mélange binaire sur les différents supports:

(A) : pH = 6, (B) : pH = 3.

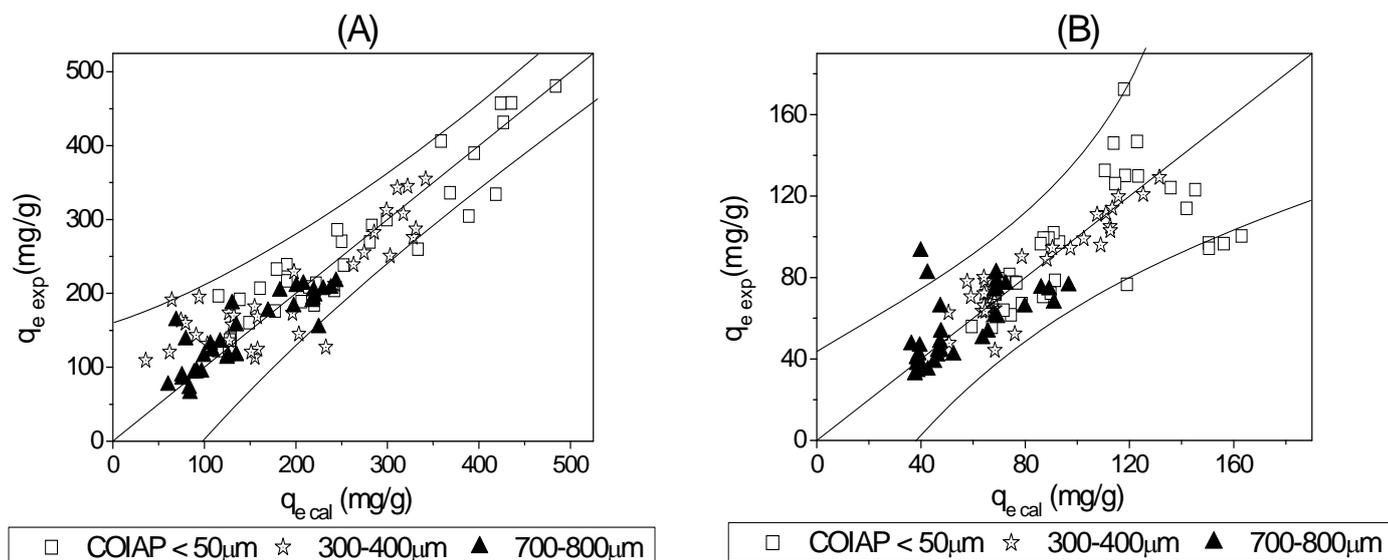


Figure 3.33: Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 2) pour l'adsorption du JB28 en mélange binaire sur les différents supports:

(A) : pH = 6, (B) : pH = 3.

Tableau 3.17: Validité de la description de l'adsorption compétitive entre les deux colorants pour différentes conditions (rapports molaires, pH, taille de grains) par le modèle de Langmuir généralisé.

<i>Taille des particules (μm)</i>	<i>Rapport molaire $r = \text{JB28}/\text{VM}$</i>	<i>Version</i>	<i>F (JB28) pH = 3</i>	<i>F (JB28) pH = 6</i>	<i>F (VM) pH = 3</i>	<i>F (VM) pH = 6</i>
COLAP < 50	$r=9/1$	Version 1	2,037	0,666	2,806	0,008
		Version 2	0,135	0,018	0,124	0,040
	$r=1$	Version 1	2,394	0,459	5,006	0,113
		Version 2	0,009	0,194	0,026	0,028
	$r=1/9$	Version 1	3,657	1,542	4,542	1,327
		Version 2	1,056	0,980	1,564	0,765
COLAG 300-400	$r=9/1$	Version 1	0,991	0,128	1,774	0,111
		Version 2	0,010	0,075	0,008	0,094
	$r=1$	Version 1	4,147	0,610	7,304	0,985
		Version 2	0,004	0,142	0,059	0,130
	$r=1/9$	Version 1	5,654	0,653	3,432	1,221
		Version 2	1,665	0,234	1,121	0,123
COLAG 700-800	$r=9/1$	Version 1	0,742	0,200	0,807	0,555
		Version 2	0,025	0,063	0,108	0,051
	$r=1$	Version 1	0,663	0,245	0,677	1,833
		Version 2	0,009	0,022	0,025	0,017
	$r=1/9$	Version 1	2,332	0,965	1,543	0,876
		Version 2	0,442	0,123	0,310	0,104

3.3.4.3.2. Modèle de Langmuir modifiée avec facteur d'interaction

Ce modèle a été modifié déjà par McKay et Al-Duri [90] en introduisant un facteur appelé facteur d'interaction η . Comme développé dans le chapitre 1 de la partie théorique, ce modèle est appliqué uniquement à des mélanges dont les solutés sont pris séparément et obéissent au modèle non compétitif de Langmuir.

Les résultats correspondants obtenus sont représentés sur les Figures 3.34 (A) et (B). Les valeurs obtenues par le modèle de Langmuir modifié avec facteurs d'interaction, montrent clairement une corrélation qui est nettement améliorée par rapport aux données prédites par les deux versions (1 et 2) du modèle Langmuir généralisé. L'examen des valeurs dressées dans le Tableau 3.18 montre aussi qu'une diminution du rapport molaire JB28/VM entrainerait une augmentation du facteur d'interaction η_i .

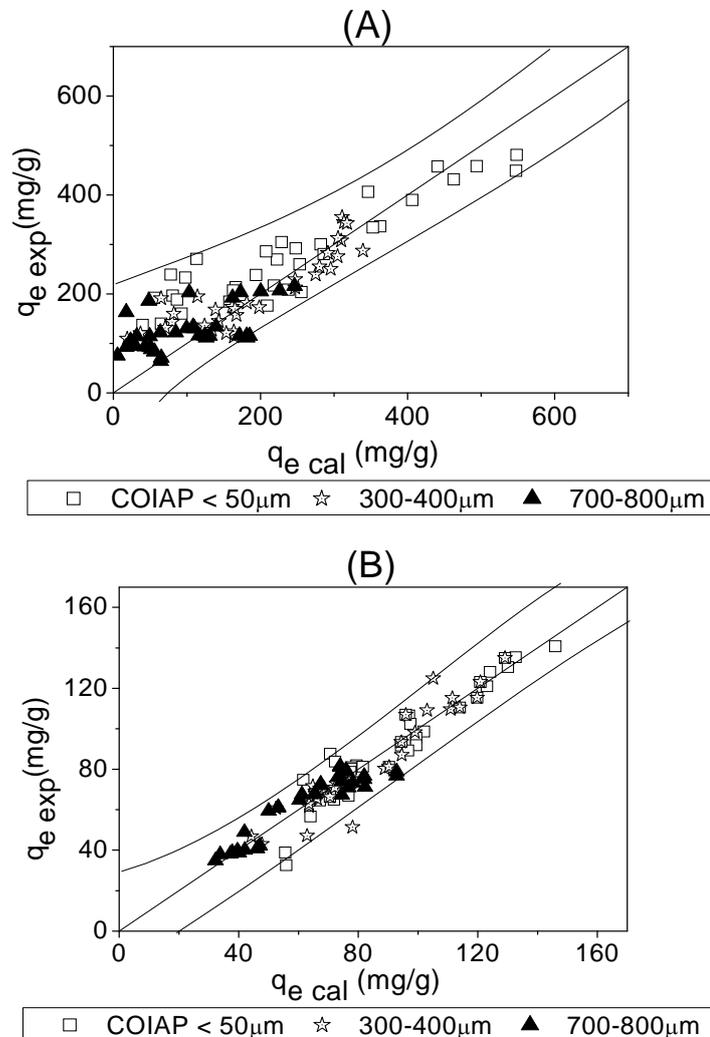


Figure 3.34: Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction pour l'adsorption du JB28 en mélange binaire sur les différents supports: (A) : pH =6, (B) : pH=3.

Tableau 3.18 : Paramètres de Langmuir modifiée avec facteur d'interaction pour les différentes fractions COIAG utilisées.

Taille des particules (μm)	pH	Rapport $r = \text{JB28}/\text{VM}$	JB28			VM		
			η_1	η_2	F	η_1	η_2	F
COIAP < 50	3	9/1	5,063	4,560	0,003	15,600	3,453	0,411
		1	6,439	6,305	0,027	10,381	2,467	0,021
		1/9	2,810	21,650	0,290	9,802	1,987	0,014
	6	9/1	5,453	1,210	0,050	18,286	7,123	0,186
		1	10,228	2,130	0,081	3,500	5,093	0,229
		1/9	38,375	2,170	0,195	2,640	4,450	0,235
COIAG 300-400	3	9/1	4,390	1,231	0,021	9,293	31,070	0,088
		1	5,212	3,234	0,008	10,273	4,452	0,004
		1/9	9,405	4,768	0,080	6,613	2,765	0,004
	6	9/1	2,963	4,947	0,033	17,206	3,727	0,386
		1	10,518	5,167	0,244	6,936	3,680	0,008
		1/9	57,354	5,237	0,102	1,511	2,564	0,093
COIAG 700-800	3	9/1	4,773	2,123	0,013	6,430	27,602	0,873
		1	6,061	3,564	0,005	6,040	7,813	0,008
		1/9	3,338	21,307	0,438	5,855	5,321	0,010
	6	9/1	1,145	5,277	0,207	52,289	7,543	0,234
		1	3,749	6,340	0,308	2,010	7,345	0,261
		1/9	10,471	6,532	0,801	1,165	6,500	0,110

3.3.4.3.3. Modèle de Freundlich modifié

Ce modèle est une extension empirique de l'isotherme de Freundlich (Sheindorf et al) [76] qui associe les constantes des isothermes en systèmes monocomposés simples avec des constantes corrélatives dérivées des données de la compétition des mélanges multicomposés.

Ce modèle simple et efficace au niveau calcul est particulièrement adapté dans le cas de surfaces hétérogènes et de mélanges de molécules organiques présentant des caractéristiques physico-chimiques proches (c'est le cas de notre étude) [121].

Les constantes de la compétition estimées à partir des résultats de modélisation en utilisant la méthode de la régression non-linéaire sont résumées dans le Tableau 3.19. Ces constantes donnent des informations sur la capacité d'adsorption relative à chaque espèce dans le système binaire étudié.

Pour les deux pH étudiés (3 et 6), les valeurs du coefficient d'interaction a_{21} correspondant à l'inhibition de l'adsorption du VM en présence du deuxième soluté JB28 sont généralement faibles. Ils confirment réellement la grande affinité du VM envers l'argile pontée organophile utilisée sous ses différentes formes (poudre COIAP et grains COIAG) et pour l'ensemble des rapports molaires JB28/VM employés.

En comparant les valeurs obtenues avec celles calculées par le modèle de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS) (Figure 3.37), nous pouvons prétendre sans risque de se tromper que le modèle SRS pourrait décrire et d'une manière satisfaisante l'adsorption des deux solutés JB28 et VM vis-à-vis des différents grains COIAG à base d'argiles modifiées.

Tableau 3.19 : Paramètres de Freundlich modifié obtenus pour les différentes fractions argileuses préparées.

<i>Taille des particules (μm)</i>	<i>pH</i>	<i>Rapport $r = \text{JB28}/\text{VM}$</i>	<i>JB28</i>		<i>VM</i>	
			<i>a_{12}</i>	<i>F</i>	<i>a_{21}</i>	<i>F</i>
<i>COIAP < 50</i>	<i>3</i>	<i>9/1</i>	30,653	0,020	11,540	0,543
		<i>1</i>	25,977	0,022	3,37	0,238
		<i>1/9</i>	7,154	0,588	7,31	0,275
	<i>6</i>	<i>9/1</i>	5,110	0,020	3,110	0,110
		<i>1</i>	5,160	0,022	3,370	0,238
		<i>1/9</i>	10,53	0,040	7,310	0,275
<i>COIAG 300-400</i>	<i>3</i>	<i>9/1</i>	40,046	0,073	12,160	0,280
		<i>1</i>	11,490	0,230	6,500	0,063
		<i>1/9</i>	6,157	0,152	7,060	0,172
	<i>6</i>	<i>9/1</i>	2,980	0,073	3,950	0,049
		<i>1</i>	3,940	0,230	6,500	0,063
		<i>1/9</i>	8,630	0,176	7,060	0,172
<i>COIAG 700-800</i>	<i>3</i>	<i>9/1</i>	16,533	0,073	7,000	0,587
		<i>1</i>	7,157	0,066	2,090	0,037
		<i>1/9</i>	7,021	0,411	3,800	0,145
	<i>6</i>	<i>9/1</i>	2,900	0,073	4,200	0,087
		<i>1</i>	3,710	0,066	2,090	0,037
		<i>1/9</i>	6,000	0,023	3,800	0,145

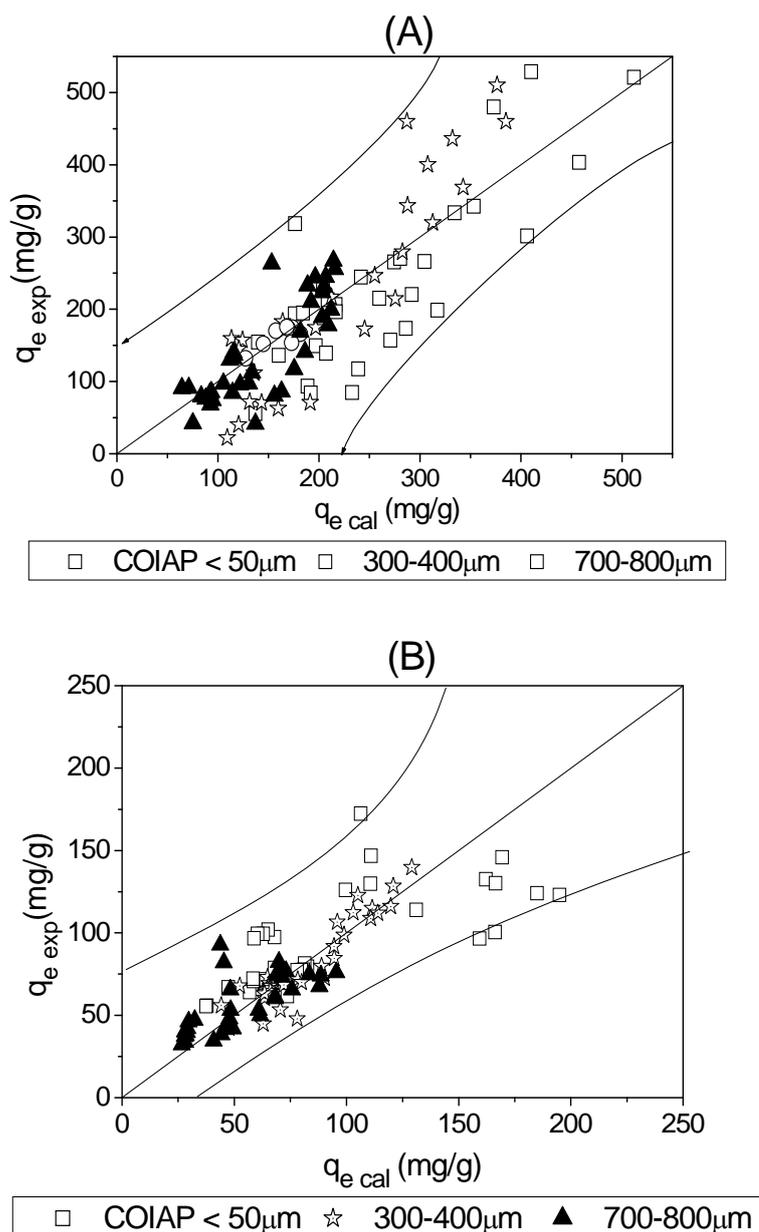


Figure 3.35: Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle Freundlich modifié par Sheindorf pour l'adsorption du JB28 en mélange binaire sur les différents supports : (A) : pH =6, (B) : pH=3.

3.3.5. Conclusion

A la fin de cette partie de notre travail, nous jugeons utile de présenter les conclusions suivantes :

Au terme de cette présente étude relative aux cinétiques d'adsorption du Jaune Basique 28 et du Vert Malachite, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la granulométrie de l'argile pontée sur la vitesse d'adsorption puisqu'elle influe de manière significative notamment dans l'étape de diffusion et/ou celle de la réaction chimique.

De plus, les nombreux modèles cinétiques que nous utilisons se sont avérés adéquats et s'appliquent correctement à nos résultats expérimentaux, ce qui indique l'impossibilité de préciser à priori, d'une manière significative, l'étape cinétiquement limitante.

En système monocomposé simple, les isothermes d'adsorption des deux colorants utilisés dépendent fortement de la taille des grains. La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Langmuir s'applique bien aux points expérimentaux par rapport à celui de Freundlich. En effet, le modèle de Langmuir prévoit une capacité d'adsorption maximale et donc un plateau à forte concentration. Les deux colorants s'adsorbent de façon analogue avec des capacités d'adsorption légèrement supérieures pour le VM et une plus nette affinité en termes de constante d'adsorption.

En mélange binaire, la supériorité est observée avec le colorant VM en particulier pour un mélange équimolaire ($r=1$). En raison des phénomènes d'adsorption compétitive entre les deux colorants choisis, la modélisation des résultats expérimentaux souligne la complexité du sujet. L'application du modèle de Langmuir généralisé (version 1) a révélé qu'il sous-estime l'effet de la compétition. L'approche Langmuir généralisé (version 2) basée sur les données complètes, obtenues pour les solutés seuls et/ou en mélanges, donne une représentation assez précise comparée à la version 1 du modèle de Langmuir généralisé.

En revanche, l'application du modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction ainsi que celui de Freundlich modifié par Sheindorf et al. [78], montrent globalement qu'ils ajustent de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

3.4. Evaluation des performances en réacteur continu de lit fixe

3.4.1. Mise en œuvre

Après avoir étudié l'adsorption en réacteur discontinu des colorants JB28 et VM sur les grains d'argile pontée (COIAG) de différents diamètres, en systèmes monocomposés simples et/ou en mélanges binaires (système multicomposés), nous nous sommes intéressés à examiner l'efficacité de ces nouveaux grains COIAG dans l'adsorption dynamique en réacteur continu du VM seulement.

Pour atteindre cet objectif, nous avons sélectionné, dans un premier temps, la fraction de diamètre moyen compris entre 300 et 400 μm qui s'est avérée la plus performante en réacteur discontinu envers l'adsorption des deux colorants testés. Afin de mieux cerner le sujet, nous présentons dans le Tableau 3.20 les caractéristiques physiques supplémentaires des grains COIAG pour une mise en œuvre en lit filtrant.

Tableau 3.20 : Caractéristiques des grains COIAG préparés.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
Densité apparente d_{app} (g/cm^3)	1,420
Densité effective d_{eff} (g/cm^3)	2,110
Taille des grains d_p (μm)	300-400
Porosité (ϵ)	0,330

3.4.2. Résultats de l'adsorption dynamique du VM

3.4.2.1 Influences des variables opératoires

Comme notifié précédemment, nous avons travaillé avec le Vert Malchite (VM) en tant que soluté seul. L'opération est étalée sur une période allant de 24 à 100 heures (au maximum) afin de pouvoir tracer correctement les différents profils de courbes de percées.

3.4.2.1.1. Débit d'alimentation

Dans cette expérimentation, nous avons varié le débit d'alimentation en solution de colorant de 108 à 473 mL/h tout en gardant constants les paramètres suivants :

- ✓ Concentration initiale en colorant de 97 mg/L ;
- ✓ Hauteur du lit de 5cm ;
- ✓ pH initial de la solution égal à 6

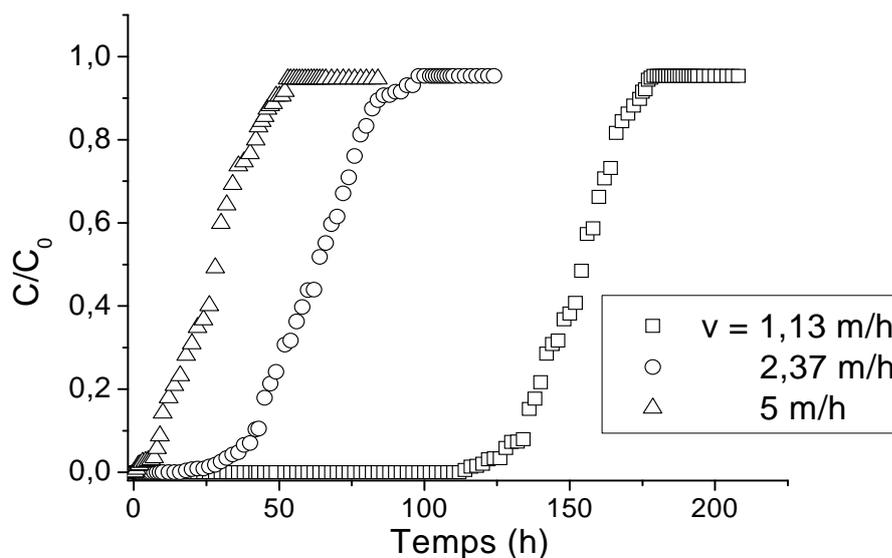


Figure 3.36: Influence du débit d'alimentation sur les courbes de percée du VM.

L'évolution de la concentration à la sortie en fonction du temps, pour les différents débits employés, est représentée graphiquement sur la Figure 3.36. Celle-ci montre clairement que, pour un débit d'alimentation important, les temps de percées sont plus courts et la pente des fronts de percée est importante. Ainsi pour les trois débits employés (108, 225 et 473 mL/h), les temps de percée sont respectivement de 179, 98 et 53 h.

Ces constatations sont cohérentes dans la mesure où plus le débit d'alimentation est élevé et plus les quantités du colorant mises en contact avec les grains sont importantes et plus la saturation du lit est donc rapide. Les résultats que nous avons obtenus sont en parfait accord avec ceux observés par Hamdaoui et al. [122] dans leurs travaux relatifs à l'élimination du bleu de méthylène par adsorption dynamique en lit fixe sur la sciure de bois.

3.4.2.1.2. Concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence de la concentration initiale est réalisée en faisant varier les concentrations initiales du VM entre 97 et 291 mg/L tout en maintenant constantes les conditions suivantes :

- ✓ pH=6 ;
- ✓ Hauteur du lit (H)= 5 cm ;
- ✓ Débit d'alimentation (Q)= 2,37 m/h.

La Figure 3.37 représente les courbes de percée obtenues pour les différentes concentrations étudiées. L'examen de ces courbes montre que l'allure générale est fonction de la concentration initiale en VM. En effet pour une concentration initiale élevée de VM ($C_0=291\text{ mg/L}$), le temps de percée en soluté ainsi que l'équilibre d'adsorption apparaissent plus rapidement. Dans ce cas et en raison du transfert de masse nettement plus élevée, les sites actifs des grains adsorbants se saturent plus rapidement.

En revanche et pour une faible concentration initiale en soluté ($C_0= 97\text{ mg/L}$), la diffusion devient plus lente ce qui se traduit par un ralentissement du transfert de masse et une apparition tardive des courbes de percée.

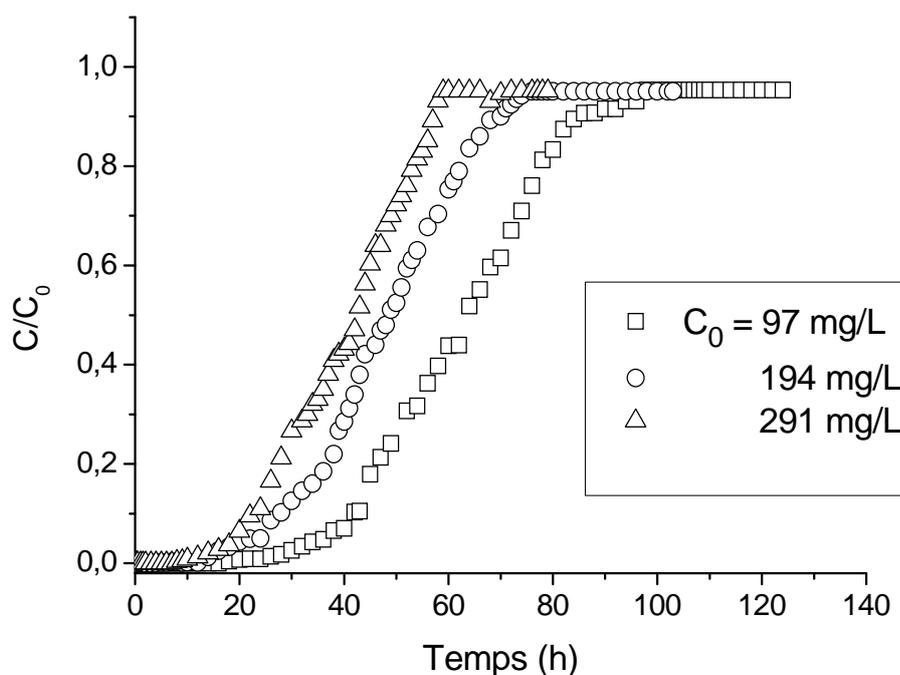


Figure 3.37: Influence de la concentration initiale sur les courbes de percée du VM.

3.4.2.1.3. Hauteur du lit

L'influence de la hauteur du lit est étudiée en comparant les courbes de percée obtenues (Figure 3.38) pour le VM avec les hauteurs de 5 et 3 cm tout en gardant constants les paramètres suivants :

- ✓ Concentration initiale en colorant de 97 mg/L,
- ✓ Débit d'alimentation de 2,37 m/h.

L'examen de ces courbes montre que lorsque la hauteur du lit varie de 3 à 5 cm (correspondant respectivement aux masses de 2,33 et 3,22g), le temps de percée augmente d'un facteur de deux. Ceci suggère que le temps de contact entre COIAG-VM devient suffisamment élevé et se traduit par une augmentation de la zone de transfert de masse du VM.

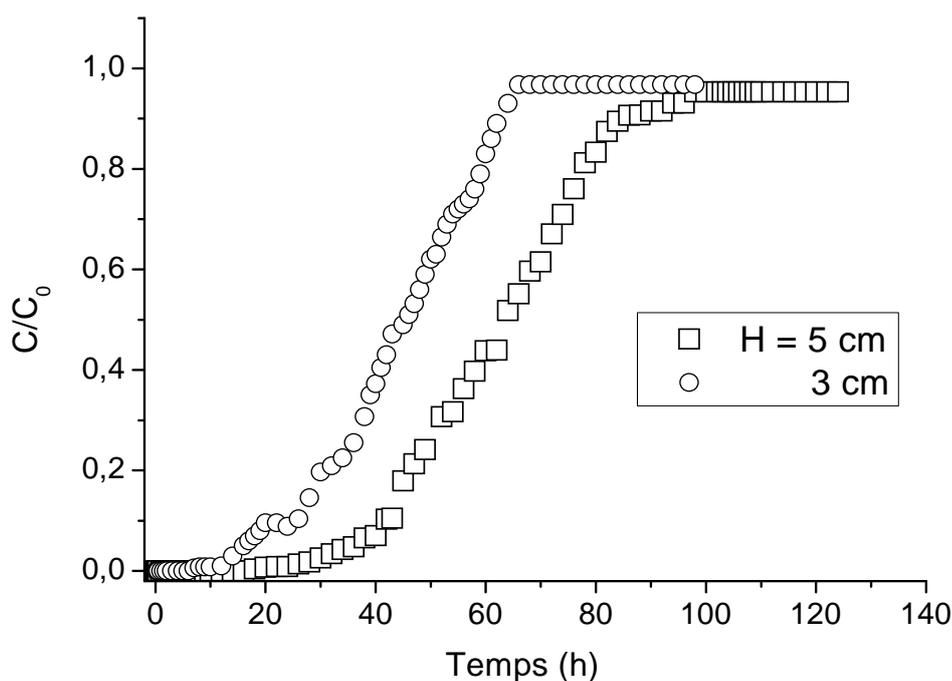


Figure 3.38: Influence de la hauteur de lit sur les courbes de percée du VM.

3.4.2.2. Modélisation des courbes de percée

Pour la modélisation de l'adsorption en réacteur continu du VM, deux modèles de Yoon et Nelson [95] et Thomas [96] ont été utilisés.

3.4.2.2.1. Modèle de Thomas

L'application de ce modèle (Eq.3.4) à nos résultats expérimentaux permet d'accéder aux paramètres de Thomas notamment la constante de Thomas K_{Th} et la capacité d'adsorption maximale (q_0).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} q_0 m}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)} \quad \text{Eq.3.4}$$

Les différents paramètres liés à l'adsorption dynamique du VM selon le modèle de Thomas ainsi que les caractéristiques des grains du lit COIAG pour les différentes conditions opératoires utilisées sont consignés dans le Tableau 3.22 ci-dessous. Les résultats obtenus montrent clairement que ce modèle ajuste de façon acceptable tous nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation R^2 élevés ($R^2 > 0,990$). Ces résultats montrent également, pour une hauteur de lit de 5 cm, qu'une augmentation dans le débit d'alimentation réduirait les capacités maximales d'adsorption en VM et augmenterait les constantes cinétiques (k_{Th}).

La comparaison entre les valeurs des quantités adsorbées (q_0) affichées dans le Tableau 3.21 et celles obtenues en réacteur discontinu, montre une perte due aux zones mortes ou de court-circuit (inaccessibles au colorant) dans le réacteur continu en lit fixe.

Tableau 3.21: Valeurs des paramètres de modèle de Thomas.

V (m/h)	C (mg/L)	H (cm)	q_0 (mg/g)	$k_{Th} \times 10^4$ (mL.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	R^2
1,130	97	5	499,690 ± 2,810	9,270 ± 0,520	0,994
2,370	97	5	428,910 ± 2,140	11,300 ± 0,560	0,993
5,000	97	5	400,240 ± 4,940	13,400 ± 0,160	0,990
2,370	194	5	687,020 ± 4,860	5,340 ± 0,170	0,997
2,370	291	5	837,930 ± 3,010	3,960 ± 0,190	0,995
2,370	97	3	451,730 ± 3,070	14,220 ± 0,360	0,993

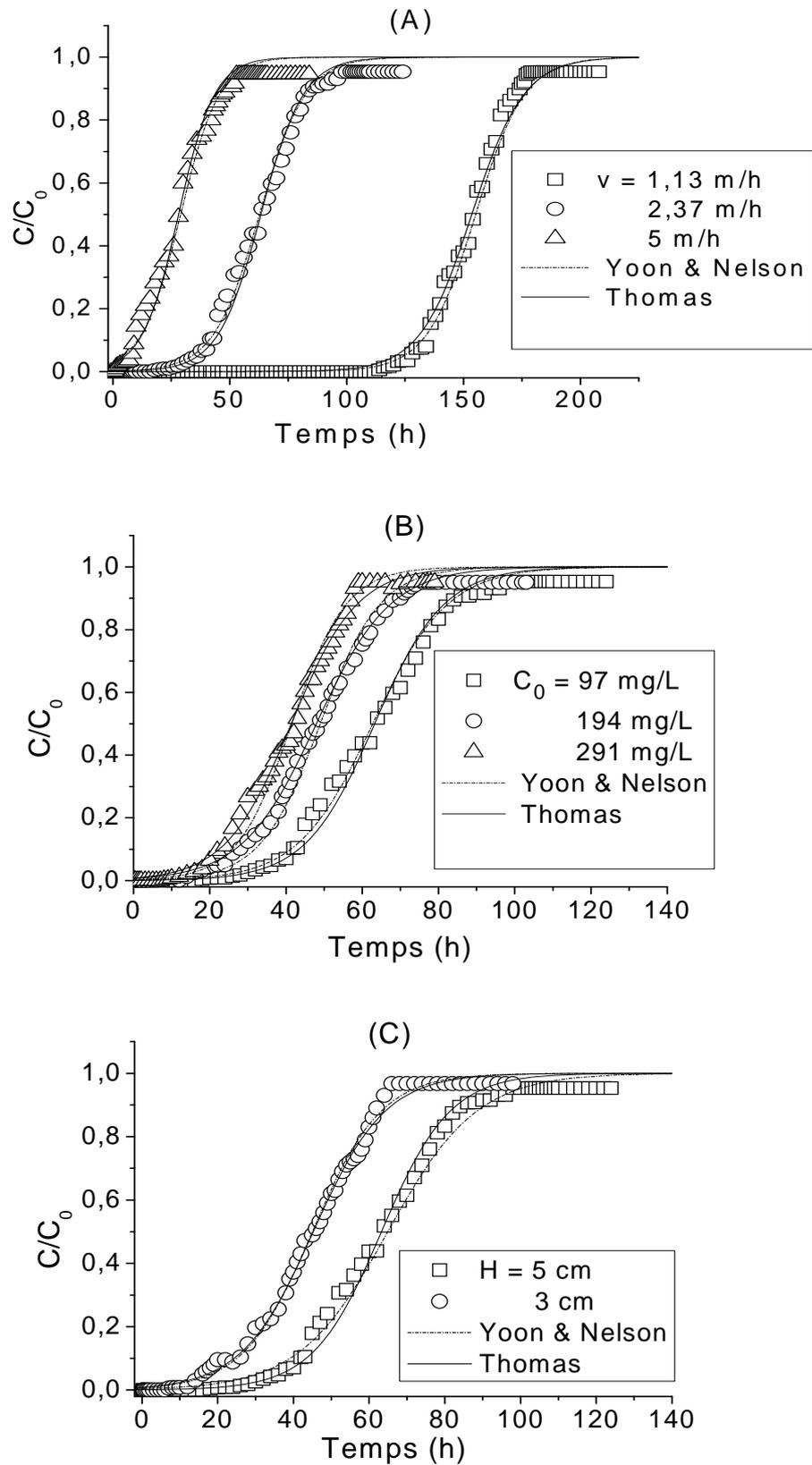


Figure 3.39: Modélisation des courbes de percée expérimentales à l'aide des modèles de Thomas et Yoon et Nelson ; (A) : influence de débit d'alimentation, (B) influence de la concentration initiale, (C) : influence de la hauteur de lit.

3.4.2.2.2. Modèle de Yoon et Nelson

Le modèle de Yoon et Nelson, comme présenté dans la partie théorique (Eq.3.5), est basé sur une diminution de la probabilité d'adsorption des molécules due à un encombrement dans l'ensemble du système. Ce modèle est très simple et ne requiert aucune donnée concernant les caractéristiques de l'adsorbant et du lit [95].

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN}) \quad \text{Eq.3.5}$$

Les paramètres caractéristiques de ce modèle tels que τ (le temps auquel 50% du VM entrant dans la colonne se retrouve à la sortie de la colonne) et k_{YN} (la constante de la réaction) ont été obtenus en utilisant la régression non-linéaire et sont présentés dans le Tableau 3.22.

Tableau 3.22: Valeurs des paramètres de modèle de Yoon et Nelson.

V (m/h)	C (mg/L)	H (cm)	τ (h)	$k_{YN} \times 10^2$ (h ⁻¹)	R^2
1,130	97	5	156,250 ± 3,040	9,600 ± 0,167	0,963
2,370	97	5	64,810 ± 2,700	10,234 ± 0,197	0,985
5,000	97	5	29,936 ± 2,910	12,665 ± 0,391	0,966
2,370	194	5	49,767 ± 3,400	12,885 ± 0,328	0,970
2,370	291	5	41,500 ± 1,170	14,000 ± 0,364	0,974
2,370	97	3	45,042 ± 1,720	11,733 ± 0,312	0,970

Le Tableau 3.22 présente les valeurs respectives de τ et k_{YN} calculées pour différentes concentrations initiales, débits et hauteurs du lit. Les Figures 3.39, A, B et C, présentent les différentes courbes de percée correspondantes (expérimentales et prédites d'après le modèle Yoon et Nelson) modélisées. D'après les résultats dressés dans le Tableau 3.26, 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.

En revanche, la corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par ce modèle montre une nette déviation. En comparant les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) affichées dans les Tableaux 3.21 et 3.22, pour les différentes conditions opératoires, il apparaît que le modèle de Yoon et Nelson décrit moins bien l'adsorption dynamique que le modèle de Thomas.

3.4.3. Conclusion

Les résultats issus de l'étude de l'adsorption dynamique de VM sur lit fixe de COIAG, ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ❖ Au travers des diverses filtrations réalisées pour des grains ayant un diamètre compris entre 300 et 400 μ m, la vitesse de diffusion de l'adsorbat à l'intérieur du grain de COIAG est fonction de la vitesse superficielle du flux entrant, la concentration initiale en polluant et la hauteur du lit.
- ❖ Les capacités d'adsorption déterminées à partir de diverses courbes de percée sont similaires à celles déduites de l'équation de l'isotherme de Langmuir.
- ❖ Pour les différentes conditions opératoires, les deux modèles de Thomas et de Yoon et Nelson, ont permis de prédire à la fois les courbes de percée et les durées de vie du lit de l'adsorbent.

Arrivés à ce stade, nous pouvons prétendre que l'adsorption dynamique sur les grains COIAG est efficace dans les conditions suivantes :

- ✓ Hauteur du lit : 5 cm
- ✓ Débit d'alimentation : 1,13m/h
- ✓ Concentration initiale en VM : 97mg/L.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail de thèse fixé initialement était de préparer des grains cohérents et uniformes à base de complexes organo- inorgano-argileux (COIAG) destinés à l'élimination de certains polluants susceptibles de polluer les eaux. Pour préparer ces grains, nous avons utilisé le procédé de la granulation humide en mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement à l'aide d'un liant inerte le silicone. Afin de montrer l'efficacité de ces grains COIAG, nous avons utilisé deux colorants basiques (Jaune basique JB28 et le Vert Malachite VM) couramment détectés dans les effluents des industries textiles et de tanneries en Algérie.

L'étude d'agglomération nous a permis de montrer expérimentalement que la granulation humide des argiles COIAP à l'intérieur du mélangeur-grulisateur est répartie en trois régimes : Un premier Régime (I) pour des rapports massiques de mouillage (liquide/ solide L/S) $< 20 \%$, correspondant à la phase de la nucléation. Un deuxième régime II où l'ajout de la solution liante par pulvérisation suivi par l'homogénéisation du mélange conduit à la consolidation et à la croissance des grains grâce à la formation de ponts liquides mobile entre eux. Ceci entraîne la formation des agglomérats grâce à l'assemblage des nucléi. Une fois cette classe de grains est formée (régime III), l'ajout de la solution liante (L/S $> 100\%$) sur les particules, conduit à une croissance aléatoire ou non-contrôlée. On assiste alors à un phénomène de surmouillage.

Globalement, l'ensemble des résultats obtenus concernant l'influence des paramètres liés au procédé, nous a conduit aux conclusions suivantes :

- ❖ la viscosité du liant qui est, elle-même, fonction de la concentration a une influence plus importante sur le comportement de rupture des grains à l'intérieur du mélangeur granulateur. Ainsi, une viscosité plus élevée augmenterait la force des grains réduirait le comportement de rupture et la formation des grains à des tailles considérables.

- ❖ L'effet de la vitesse de rotation du mélangeur intervient à deux niveaux :
 - ✓ Niveau 1 (distribution et répartition du liquide dans le milieu granulaire) : D'une manière générale, une faible vitesse de rotation du mélangeur ($V_m < 400$ tr/min), entraînerait une mauvaise répartition du liquide et donnerait par conséquent des grains de tailles resserrés.
 - ✓ Niveau 2 (Existence des chocs entre les différentes particules-particules et particules- paroi du mélangeur) : Pour des vitesses de rotation élevées ($V_m > 800$ tr/min), on assiste à une augmentation de la fréquence de collision entre les particules ce qui donnerait des grains plus denses ayant une distribution de taille resserrée.

Les résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques d'adsorption des colorants utilisés, effectuées pour les différentes granulométries (poudre COIAP et grains COIAG) ont montré la validité des modèles testés. De façon générale, ils décrivent les étapes relatives à la diffusion et/ou celles liées à la réaction de surface. L'utilisation du modèle de réaction de surface du pseudo-premier ordre a permis de montrer que la vitesse d'adsorption, dépend de la taille du grain. En effet les valeurs de la constante de vitesse k_1 , dans le cas de l'adsorbant COIAP sont d'autant plus élevées que celles des grains COIAG plus grossiers.

Les isothermes d'adsorption des colorants modèles JB28 et VM sur les adsorbants COIAP et/ou COIAG nous ont permis de conclure que les capacités d'adsorption sont toujours fonction de la taille d'adsorbant, du pH de milieu et de la nature de l'adsorbat.

L'étude comparative a montré que les grains préparés se caractérisent par des capacités d'adsorption importantes, surtout à pH6 avec des rétentions de l'ordre de 250 et 600 mg.g^{-1} pour des concentrations résiduelles de 70 mg.L^{-1} respectivement pour les fractions (700-800 μm) et (300-400 μm). L'utilisation des modèles de Langmuir et Freundlich (les plus employés) dans la modélisation des isothermes expérimentales, montre que les meilleures précisions (coefficients d'ajustement R^2 proches de l'unité) sont obtenues avec le modèle de Langmuir.

Dans le cas de l'adsorption en mélange binaire, l'influence du rapport molaire ($r = \text{JB28/VM}$) a été étudiée. En raison des phénomènes d'adsorption compétitive, il a été montré que la capacité d'adsorption diminue quelque soit la taille des grains COIAG et pour l'ensemble des rapports molaires choisis (JB28/VM). D'autre part, la représentation des isothermes en mélange binaire a confirmé la complexité du sujet, puisqu'aucun des modèles appliqués n'a été capable de prédire de façon convenable le comportement du mélange à partir de l'adsorption en système monocomposé simple.

Nous avons cependant montré que la modification du modèle de Langmuir généralisé (version 2), pourrait donner une représentation assez précise comparée à la version 1 du modèle. En revanche, l'application du modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction ainsi que celui de Freundlich modifié par Sheindorf, montre globalement qu'ils ajustent de façon acceptable les phénomènes d'adsorption compétitive.

L'évaluation des performances des (COIAG) en adsorption dynamique sur lit fixe a été estimée grâce à l'utilisation de certains paramètres jugés très utiles notamment l'influence de la vitesse superficielle du flux entrant, la concentration initiale en polluant ainsi que la hauteur du lit de COIAG sur le transfert de masse. Les expérimentations en lit fixe ont été effectuées pour des grains d'argile pontée COIAG ayant un diamètre compris entre 300 et 400 μm et un pH initial de 6.

Les résultats des courbes de percée du Vert Malachite, ont fourni des renseignements intéressants sur le mécanisme de transfert de masse, en fonction des caractéristiques des grains COIAG et des conditions opératoires. En revanche, les capacités déterminées à partir de diverses courbes de percée sont comprises dans le domaine d'incertitude de la mesure. Pour cela, nous nous sommes proposé d'utiliser deux autres modèles (Modèle de Thomas et celui de Yoon et Nelson) qui devraient nous renseigner sur l'évolution de la charge en fonction du temps.

Ainsi, nous avons pu en prédire, pour nos différentes conditions opératoires, la capacité du lit correspondant au régime permanent. En définitive, ces quelques résultats de modélisation signalent que les courbes modèles décrivent fidèlement la forme des courbes de percée des différentes courbes expérimentales correspondantes.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

a_{ij}	: Coefficient de compétition (modèle de Freundlich multicompos)	
C_i ou C_e	: Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.	$M.L^{-3}$
C_0	: Concentration initiale en adsorbat	$M.L^{-3}$
d	: Diamètre du grain d'adsorbant	L
H	: Hauteur du lit	L
F	: Indice de friabilité	
K_1	: Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	
K_2	: Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	
K_F	: Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(-1/n)}$
K_L	: Coefficient de l'isotherme de Langmuir	$L^3.M^{-1}$
K_{th}	: Constante de Thomas	
K_{YN}	: Constante de Yoon et Nelson	
k_p	: Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire	
k'_f	: Coefficient de transfert de masse externe	$L.T^{-1}$
m	: Masse d'adsorbant	M
Q	: Débit d'alimentation	$L^3.T^{-1}$
q_i ou q_e	: Concentration en adsorbat (i) à la surface du l'adsorbant	$M.M^{-1}$
q_m	: Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)	$M.M^{-1}$
r	: Rayon du grains d'adsorbant	L
U	: Vitesse de filtration	$L.T^{-1}$
V	: Volume de la solution	L^3

Lettres grecques

ε	: Porosité du lit.	
μ_f	: Viscosité dynamique.	$M.L^{-1}.T^{-1}$
ρ	: Masse volumique de l'eau	$M.L^{-3}$
ρ_s	: Masse volumique du solide.	M.
τ	: Temps de passage de la phase liquide.	T

ξ	: Potentiel zéta.	$L^2.M.T^{-2}.Q^{-1}$
η	: Facteur d'interaction de soluté i en compétition avec le soluté j.	-
λ	: Longueur d'onde.	L^{-1}

Liste des abréviations

CIA	: Complexe inorganique argileux.
COIAP	: Complexes organo-inorgano-argileux en poudre.
COIAG	: Complexes organo-inorgano-argileux en grains
JB28	: Jaune basique 28.
VM	: Vert malachite.

APPENDICE B
ELEMENTS CONSTITUTIFS DU MELANGEUR-GRANULATEUR CONÇU

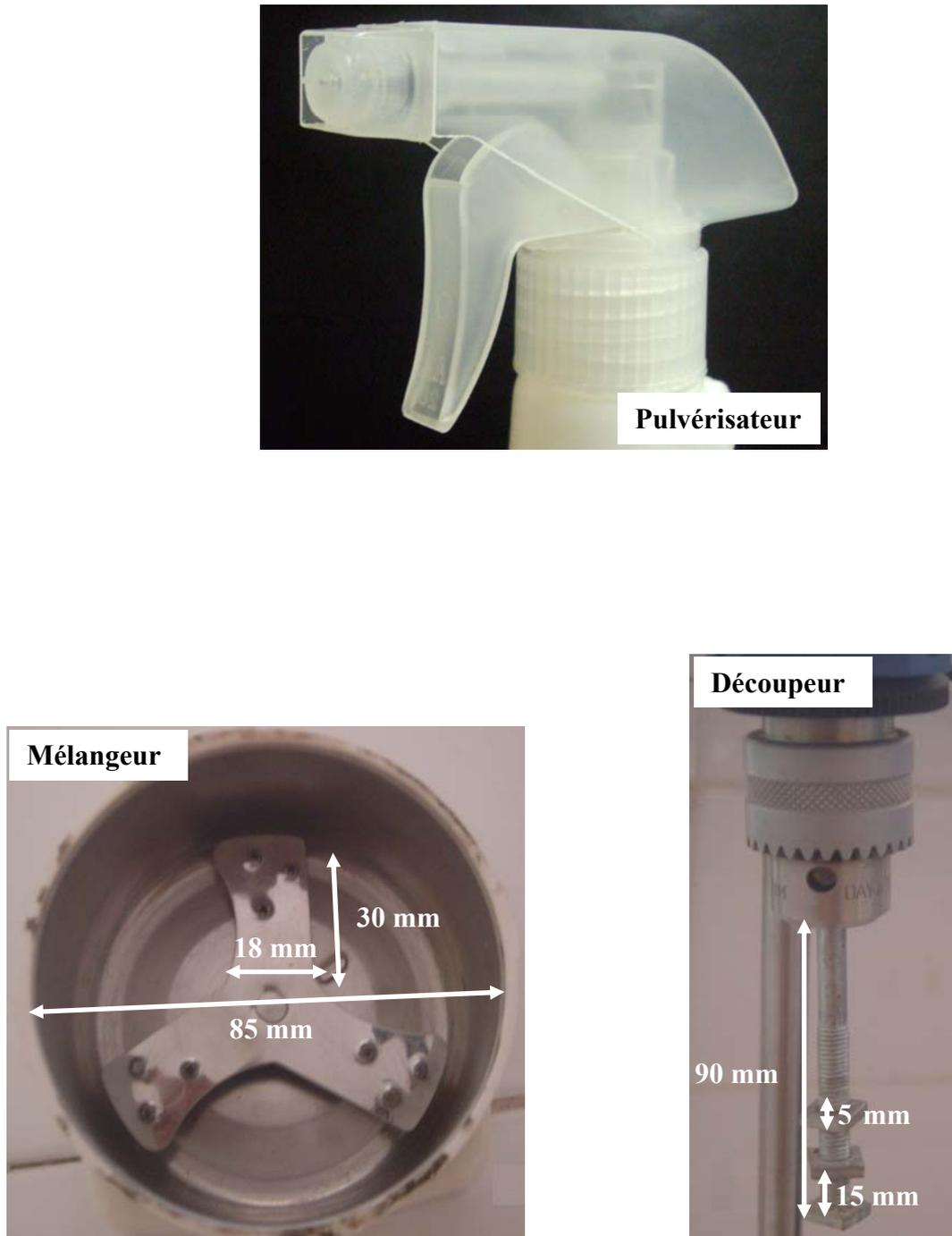


Figure B.1 : Eléments constitutifs du mélangeur-granulateur conçu.

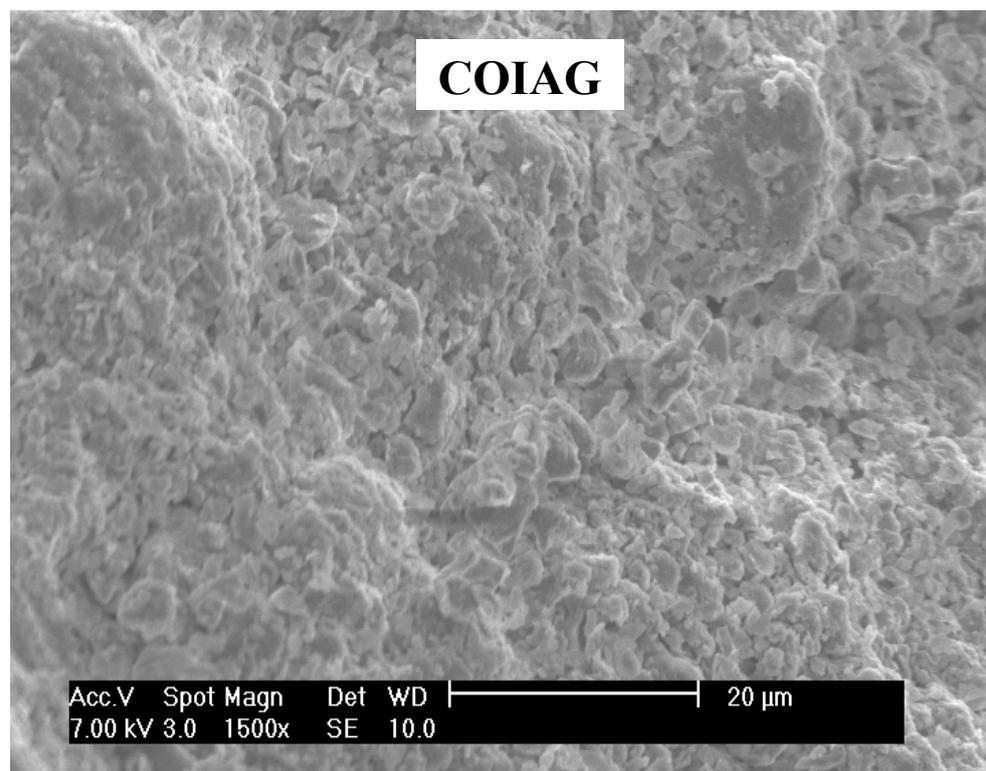
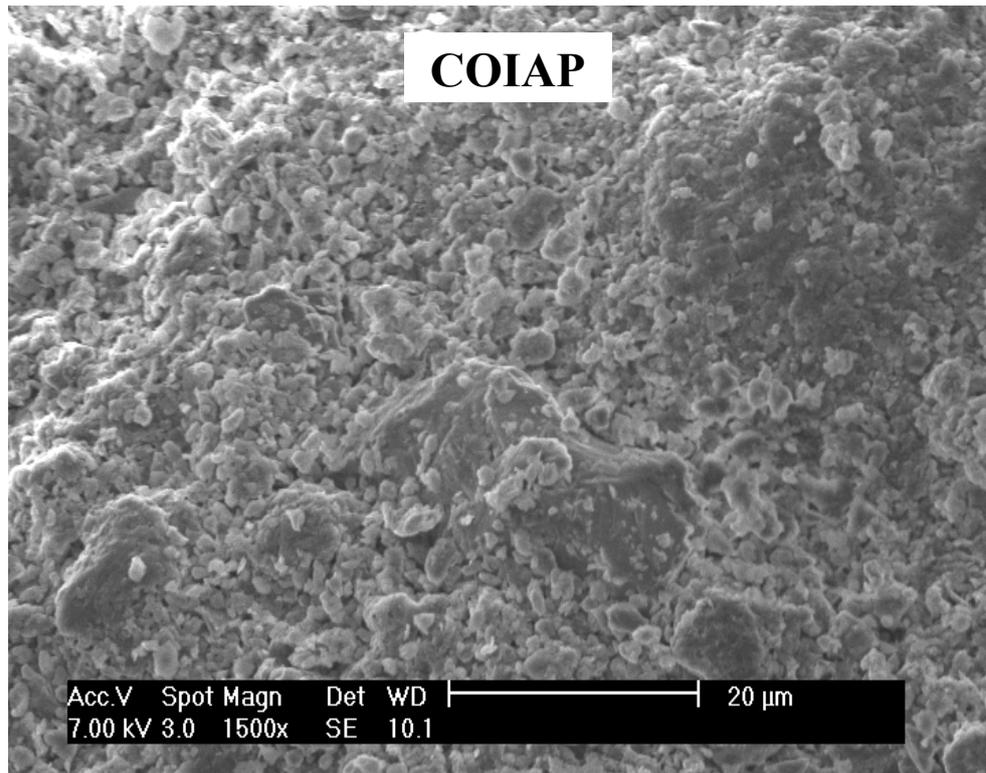


Figure B.2 : Photos obtenus au M.E.B des supports COIAP et COIAG prépar

APPENDICE C
RESULTATS D'ADSORPTION DU JB28 ET VM EN SYSTEME SIMPLE

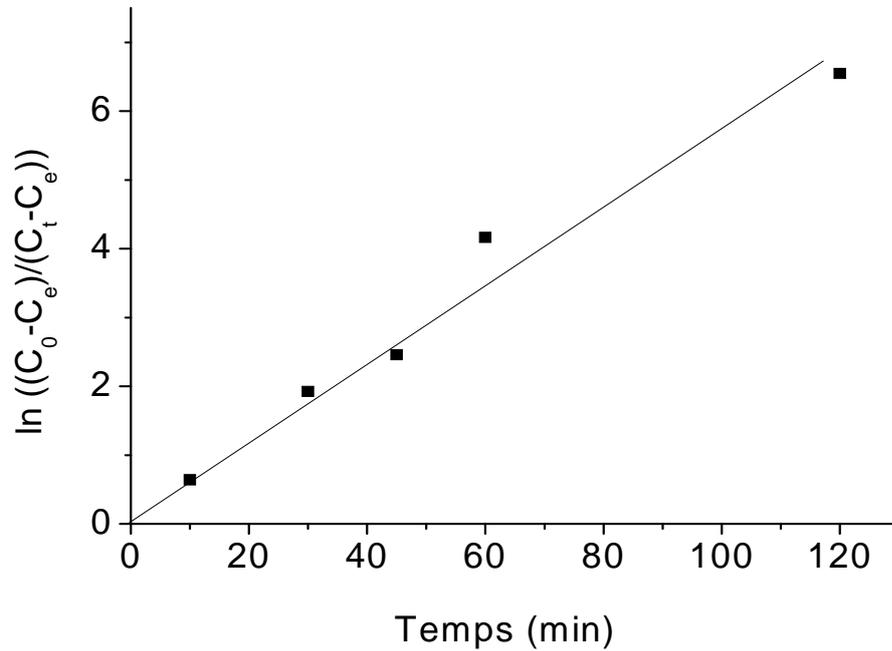


Figure C.1 : Exemple d'application de modèle de diffusion externe pour l'adsorption du Vert Malachite.

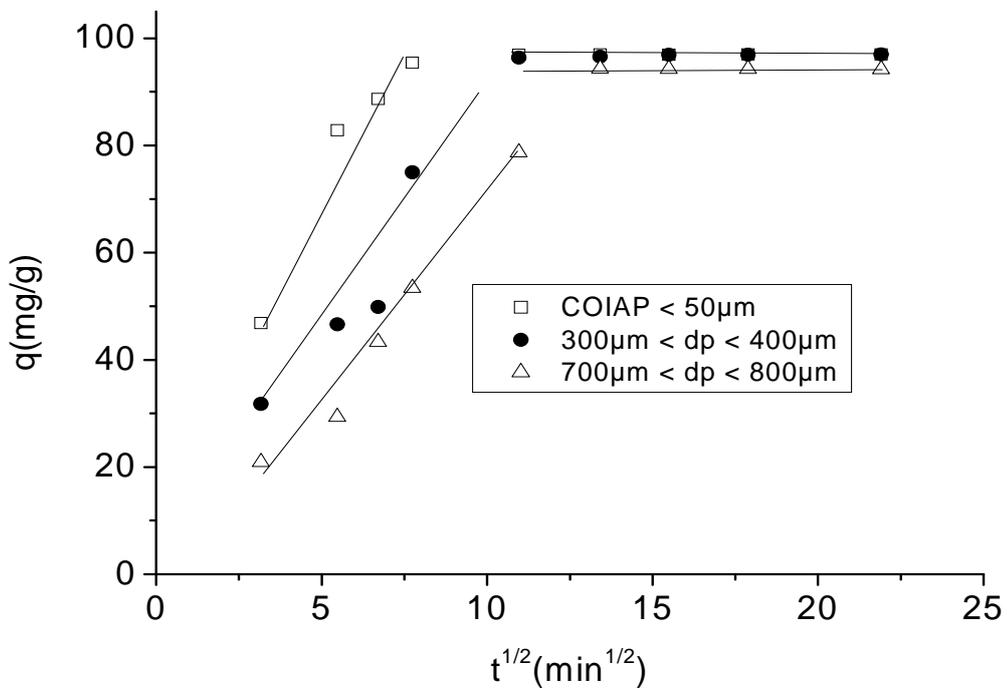


Figure C.2: Exemple d'application de modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Vert Malachite.

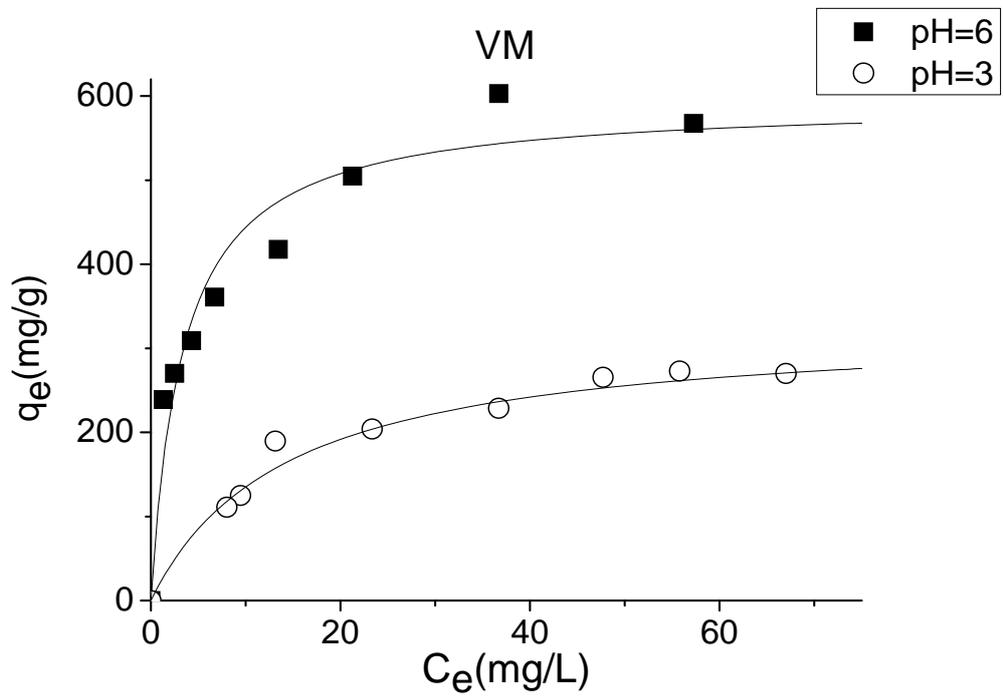
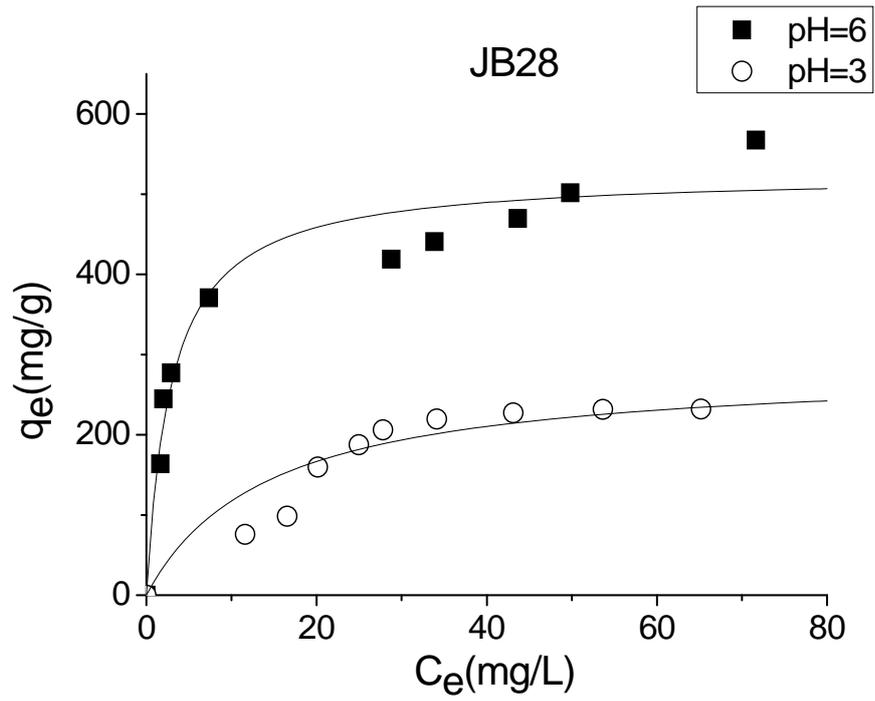


Figure C.3 : Effet du pH sur d'adsorption du VM et JB28 sur grains COIAG (300-400 μ m).

APPENDICE D

RESULTATS D'ADSORPTION DU JB28 ET/OU VM EN MELANGE B

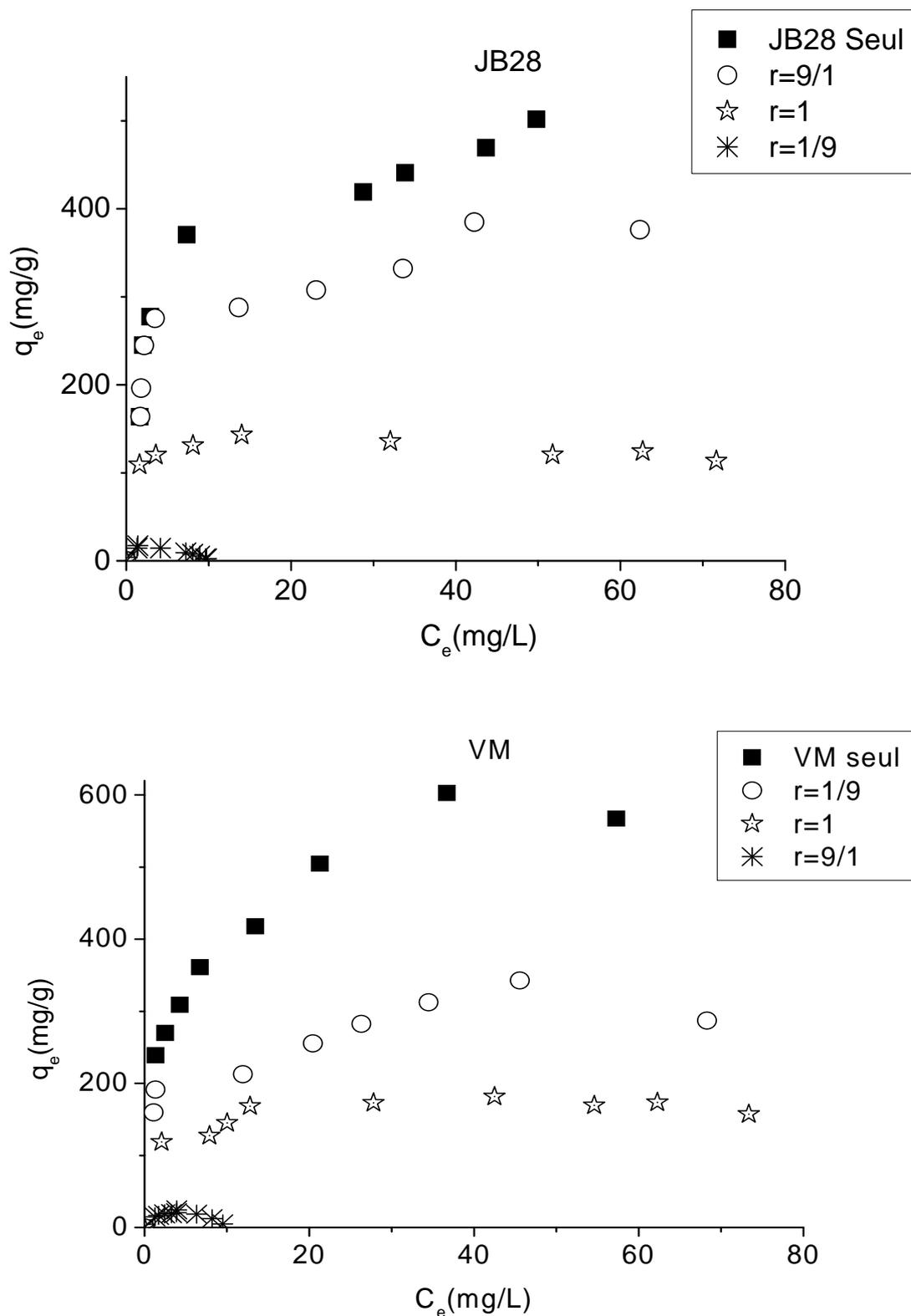


Figure D.1: Isothermes d'adsorption du JB28 et VM en mélange binaire à pH=6 sur : Grains COIAG de taille 300-400 μm.

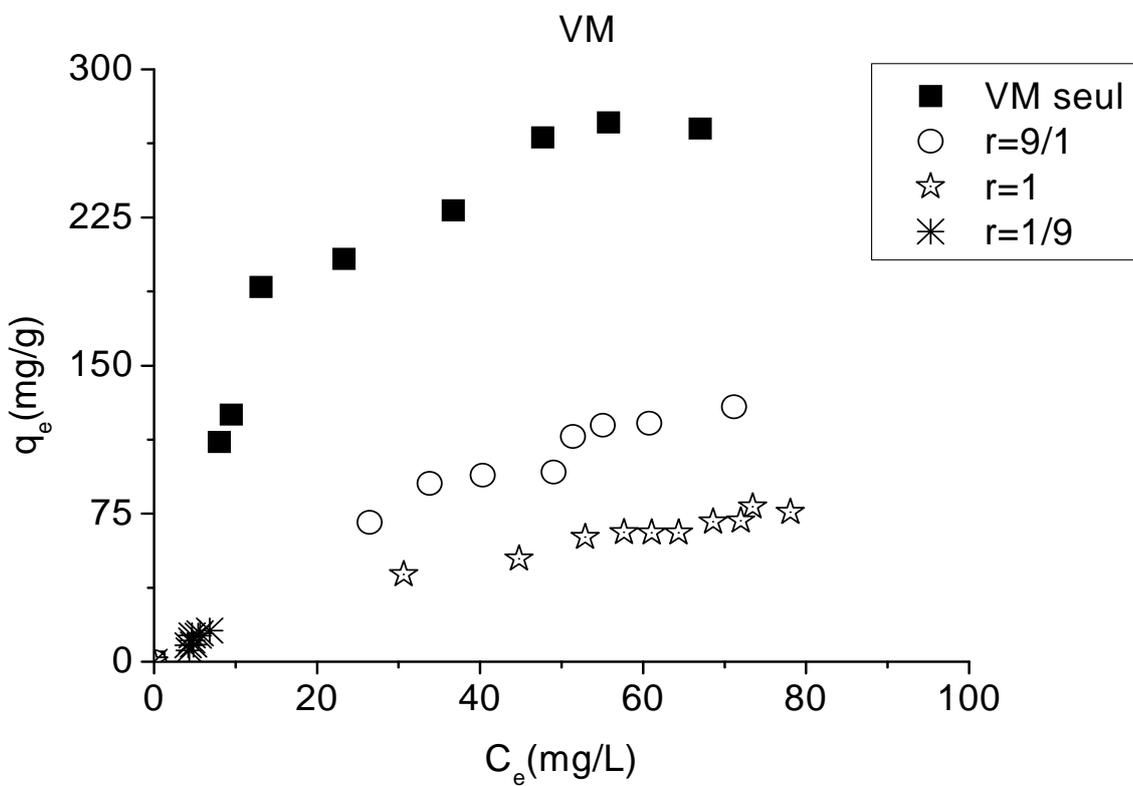
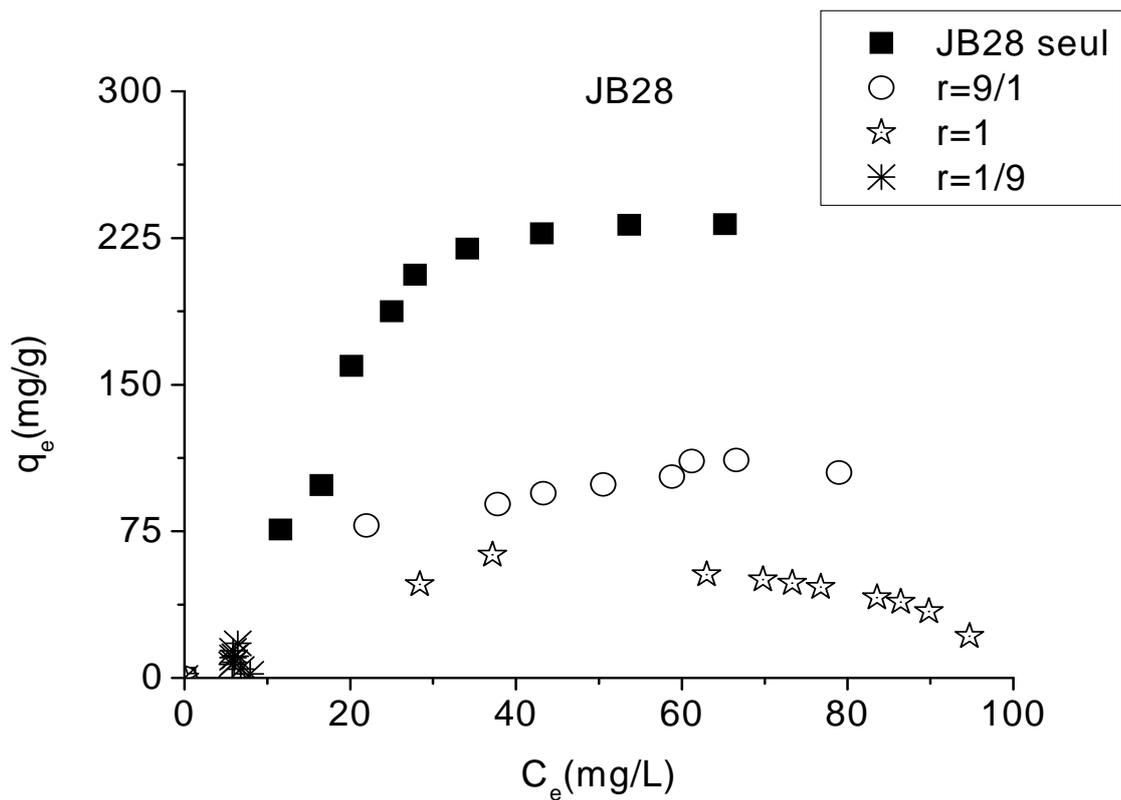


Figure D.2: Isothermes d'adsorption du JB28 et VM en mélange binaire à pH=6 sur : Grains COIAG de taille 300-400 μm .

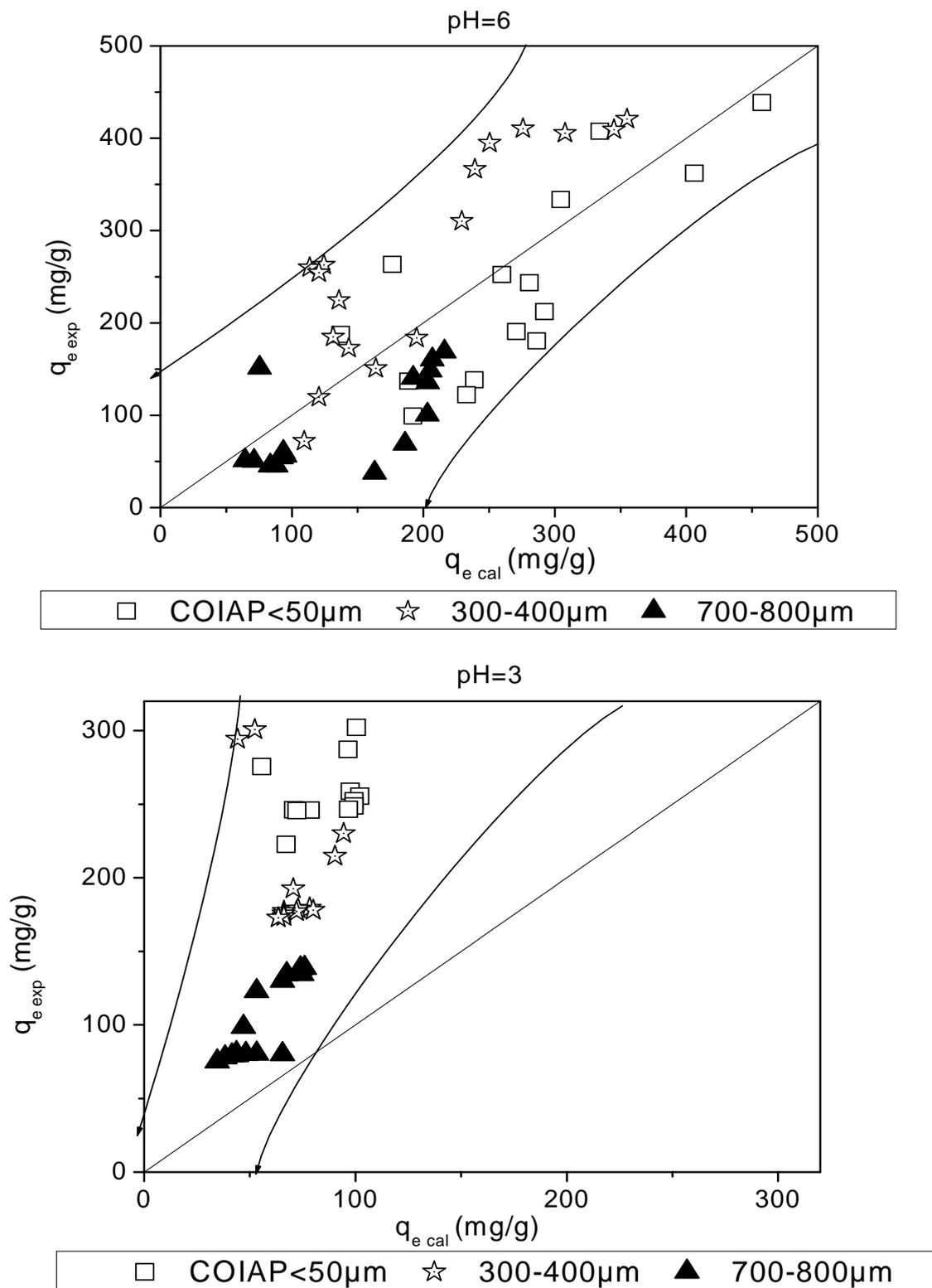


Figure D.3: Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 1) pour l'adsorption du VM en mélange binaire sur les différents supports

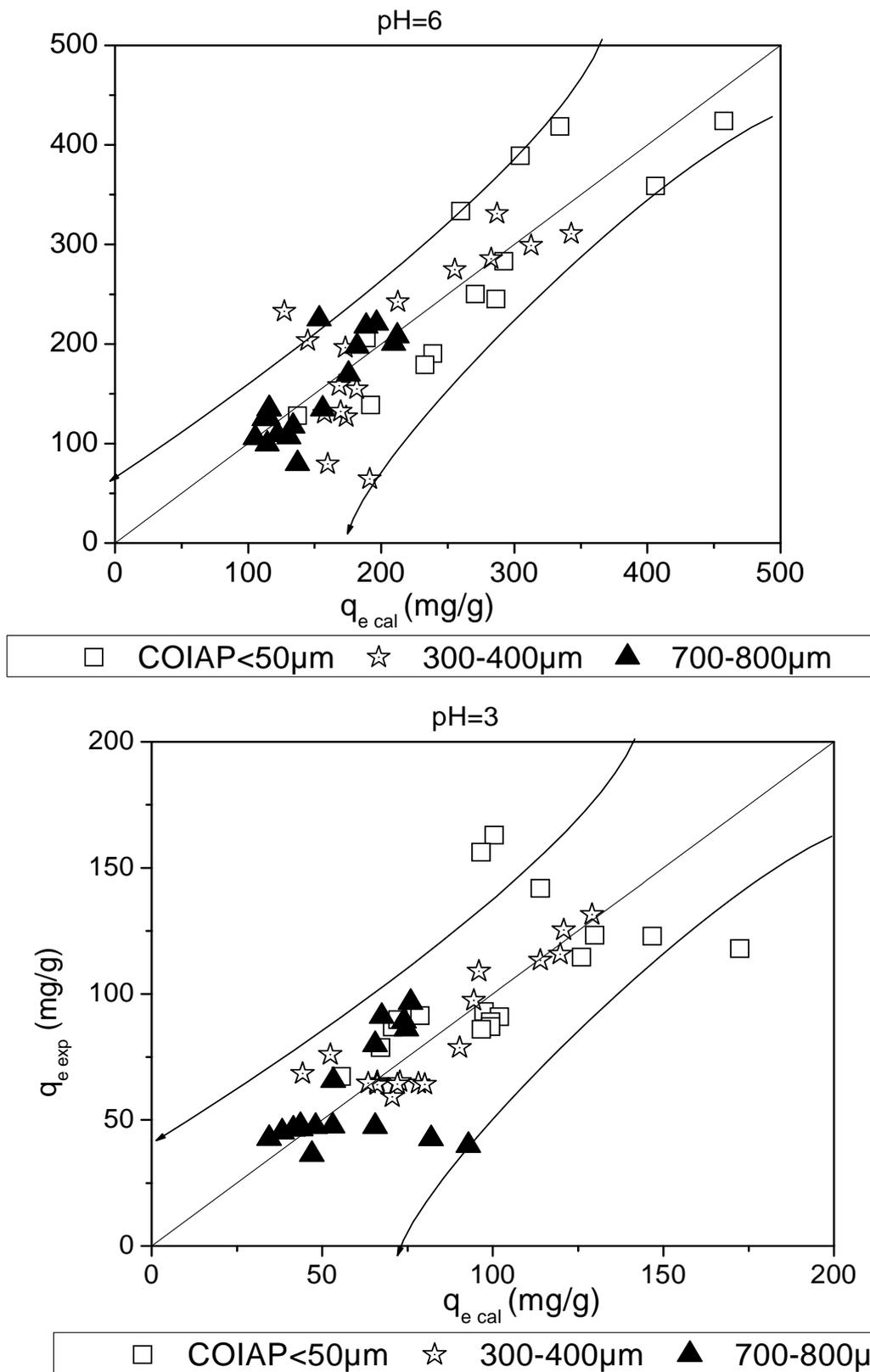


Figure D.4: Courbes de parité pour l'application du modèle de Langmuir généralisé (version 2) pour l'adsorption du VM en mélange binaire.

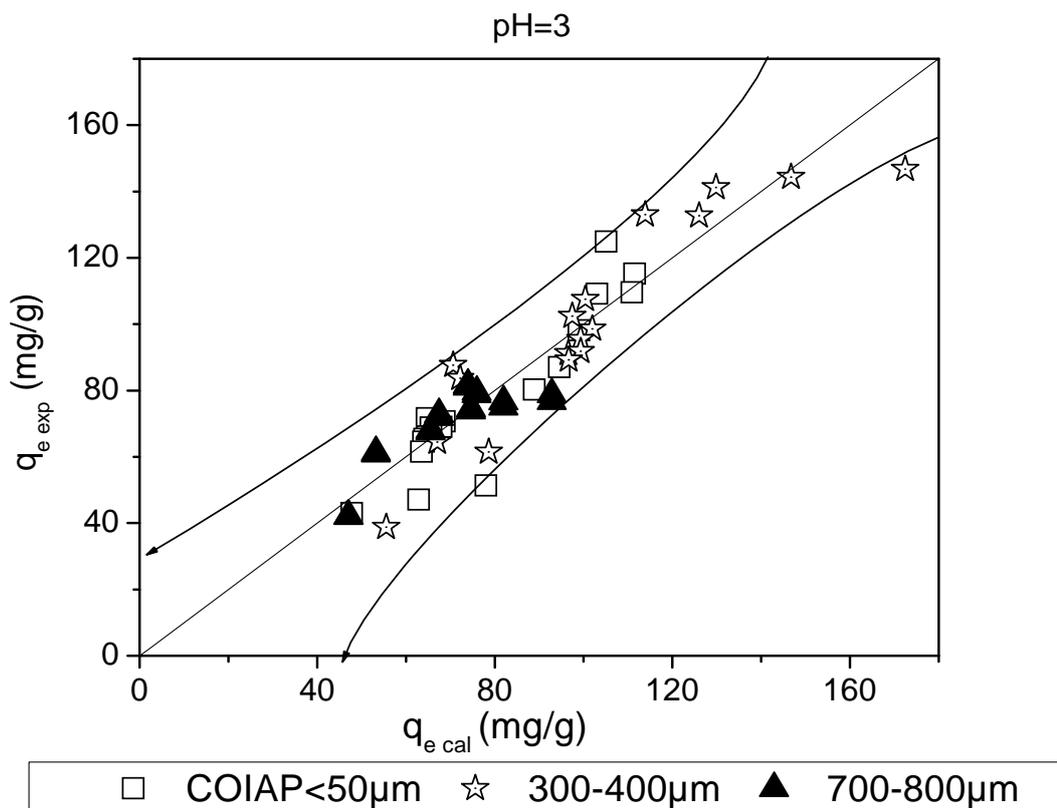
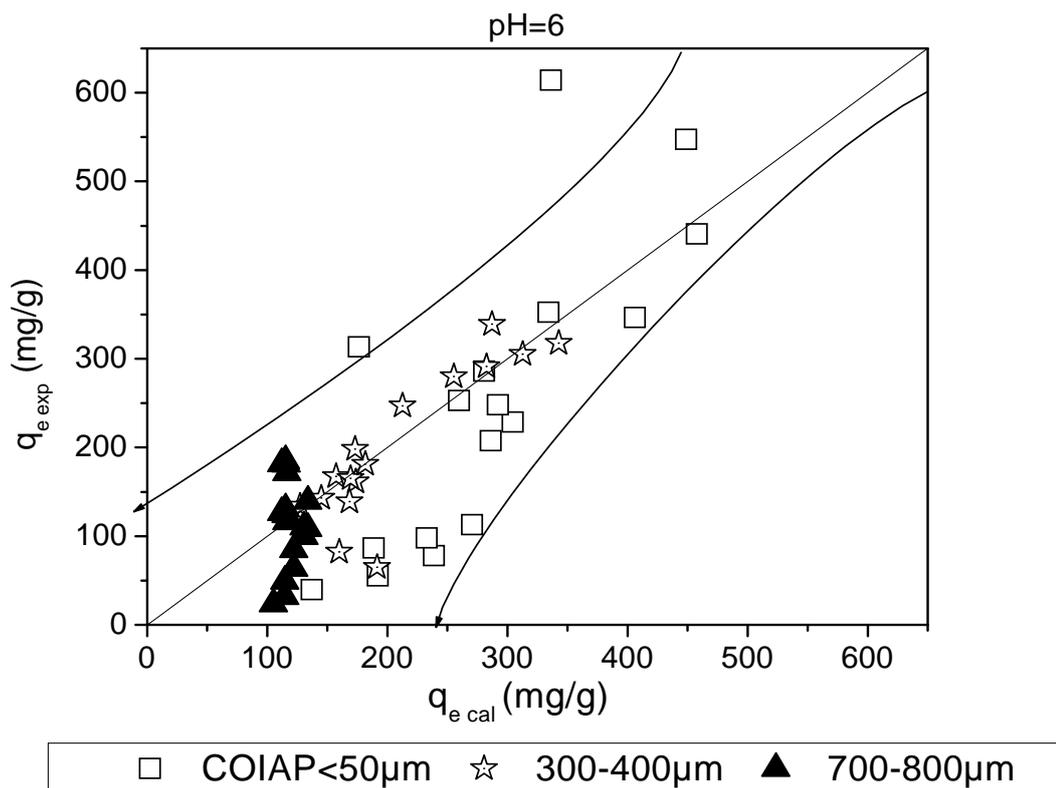


Figure D.5: Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle de Langmuir modifié avec facteur d'interaction pour l'adsorption du VM en mélange binaire.

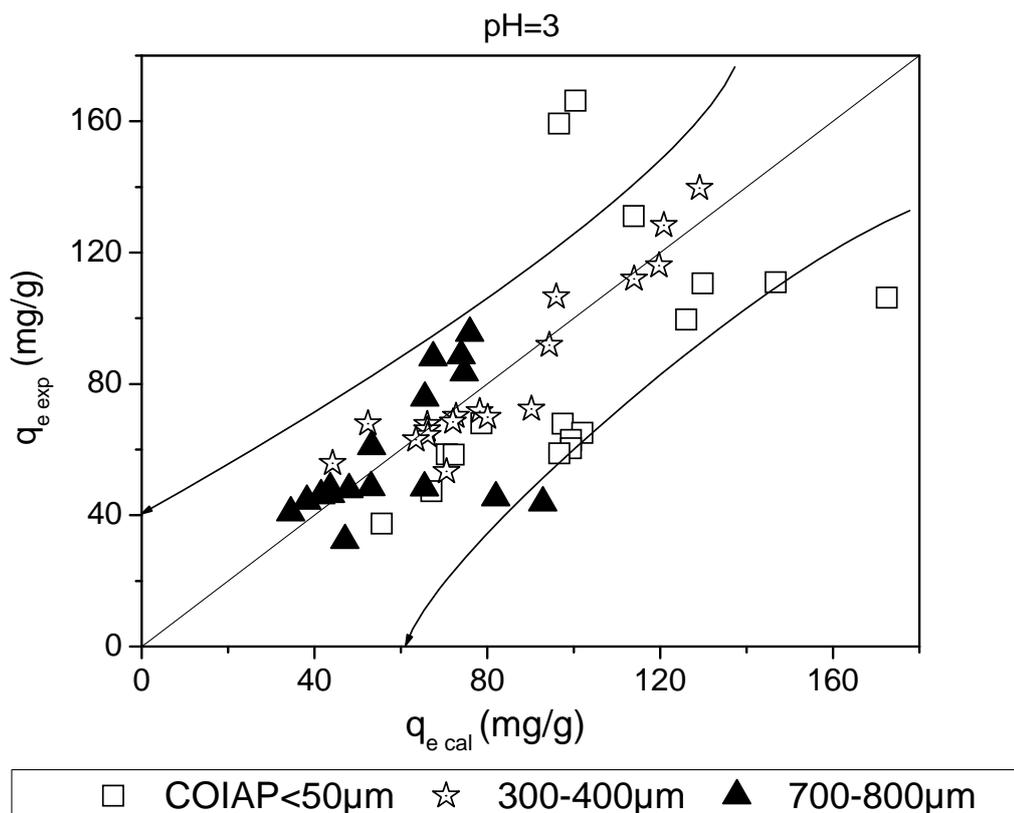
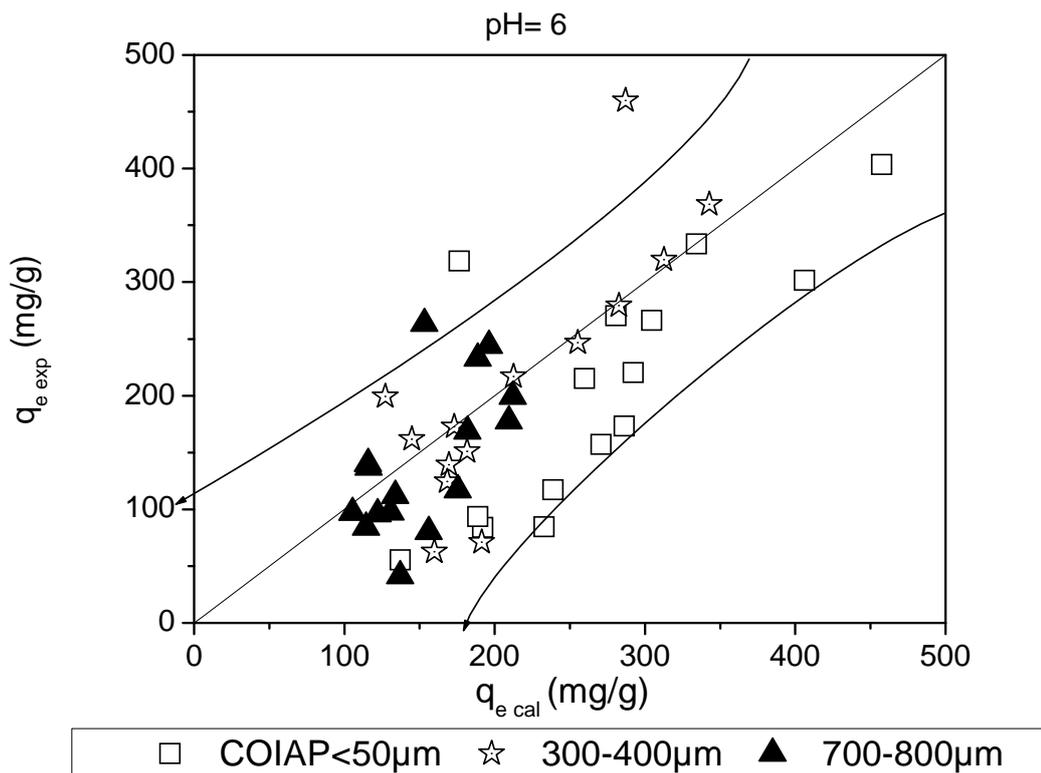


Figure D.6: Courbes de parité obtenues en utilisant le modèle Freundlich modifié par Sheindorf pour l'adsorption du VM en mélange binaire.

APPENDICE E

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les travaux de cette thèse ainsi que nos recherches antérieures ont fait l'objet de plusieurs publications internationales et nationales dans des revues avec comité de lecture et ont été communiqués dans diverses manifestations scientifiques internationales et nationales :

Liste des publications

- **B. Cheknane**, O. Bouras, M. Baudu, J-P. Basly, A. Cherguielaine : « Granular inorgano-organic pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions ». Chemical Engineering Journal, 158 (2010) 528–534.
- **B. Cheknane**, M. Baudu, J-P. Basly, O. Bouras : « Adsorption of basic dyes in single and mixture systems on granular inorganic–organic pillared clays ». Environmental Technology. 31 (2010) 815-823.
- **B. Cheknane**, F. Zermane, M.W. Naceur, M. Belhamel, M. Pontie ; « Prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation en lit fluidisé couplée à l'adsorption sur une argile Algérienne modifiée ». Rev. Energ. Ren. 9 (2006) 11-16.
- **B. Cheknane**, S. Igoud, F. Zermane F. Souahi, : « Biométhanisation des eaux usées pour la production de l'énergie renouvelable et la protection de l'environnement ; étude d'effet et analyse statistique des données. ». Rev.Energ.Ren. ICRES-07 Tlemcen (2007) 91 – 95.
- F. Zermane, M.W. Naceur, **B. Cheknane**, N Ait Messaoudene, : «Adsorption of Humic Acids by a Modified Algerian Montmorillonite in Synthesized Seawater », Desalination 179 (2005) 375-380.
- **B. Cheknane**, N Ait Messaoudene, M.W. Naceur, F. Zermane, : « Fluidized bed Flocculation-Coagulation of a Seawater from Algiers area », Desalination 179 (2005) 273-280.

Liste des communications

- F. Zermane; O. Bouras ; **B. Cheknane** , : « Binary adsorption of basic dye and humic acid on inorganic–organic pillared clays: equilibrium isotherm studies in single and multicomponent system »; V^{ème} Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.
- **B. Cheknane**, M. Baudu, O. Bouras, JP. Basly, : « Removal of malachite green by dynamic sorption onto pillared clay granules in column systems » V^{ème} Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.

- **B. Cheknane**, M. Baudu, O. Bouras, JP. Basly, : « Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of basic dyes on pillared clay granules; effect study and equilibrium modeling of data » V^{ème} Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.
- **B. Cheknane**, M. Lezhari, M. Baudu, JP. Basly, O. Bouras, « Preparation of granular pillared clay by encapsulation and wet granulation: application for the removal of safranin and basic yellow 28 »; 10^{ème} Congrès international du EMEC, 2 au 5 Décembre 2009, Limoges, France.
- **B. Cheknane**, M. Baudu, JP. Basly, O. Bouras, « Equilibrium and kinetic adsorption study of basic dyes from aqueous solution on pillared clay granules prepared by high shear wet granulation »; 8^{ème} Congrès international du GRUTTEE, 26 au 28 octobre 2009 à Nancy, France.
- **B. Cheknane**, O. Bouras, D. Benmiloud, A. Cherguilaine, « High shear wet granulation of a modified Algerian bentonite »; 18th International Congress Of Chemical and Process Engineering 27-31 August 2008, Prague - Czech Republic.
- **B. Cheknane**, O. Bouras, D. Benmiloud and A. Cherguilaine, « Preparation of pillared-clay granules by wet granulation: Application to the dynamic adsorption of pentachlorophenol »; ECGP'7 Rabat - Maroc 15-16 Avril 2008.
- **B. Cheknane**, S. Igoud, F. Zermane, F. Souahi : « Modélisation et optimisation par le plan d'expérience des conditions opératoires de la biométhanisation de bouses de vaches » ; ICRE'07 Béjaïa : 25 au 27 Novembre 2007.
- F. Zermane, **B. Cheknane**, M.W. Naceur, « Utilisation d'un nouveau adsorbant à base d'argile algérienne pour l'élimination des matières organiques et de la turbidité de l'eau de mer », article soumis ; C.I.E, Ghardaïa : 28 - 29 Décembre 2006.
- F. Zermane, **B. Cheknane**, M.W. Naceur ; « Etude d'effet d'un adsorbant inorgano-organometallique sur la réduction de la salinité d'une eau de mer synthétique », BLCD, Semaine Mondiale de l'Environnement, ENP, Alger : 31 Mai au 06 Juin 2006.
- **B. Cheknane**, H. Moussaoui, F. Zermane, M.W. Naceur ; « Application des plans d'expériences pour l'optimisation des paramètres de prétraitement de l'eau de mer par coagulation-floculation ». 2^{ème} Séminaire National sur l'Eau et l'Environnement SN2E, Béchar, 12 -13 Novembre 2005.
- F. Zermane, **B. Cheknane**, M.W. Naceur, « Optimisation par les plans d'expérience, des conditions opératoires d'un procédé d'adsorption des matières organiques de l'eau de mer synthétique sur une argile pontée » 2^{ème} Séminaire National sur l'Eau et l'Environnement SN2E, Béchar, 12 -13 Novembre 2005.
- **B. Cheknane**, F. Zermane, M.W. Naceur, D. Bouchereb, «Prétraitement de l'eau de mer de Ain Benian (Alger) dopée en matière organique par coagulation-floculation en lit fluidisé», 1^{er} Colloque international sur l'eau et l'environnement; (ICWE) Alger, 7-8 décembre 2004.
- F. Zermane, **B. Cheknane**, M.W. Naceur, D. Bouchereb, «Prétraitement de l'eau de mer par adsorption sur une bentonite algérienne modifiée », 1^{er} Colloque international sur l'eau et l'environnement; (ICWE) Alger, 7-8 décembre 2004.

REFERENCES

1. Yu, R., Wang, S., Wang, D., Ke, J., Xing, X., Kumada, N. Kinomura, N., "Removal of Cd^{2+} from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite". *Catalysis Today.*, 139, (2008),135–139.
2. Sanchez-Martin, M.J., Rodriguez-Cruz, M.S., Andrades, M.S., Sanchez-Camazano, M., "Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity". *Appl. Clay Sci.*, 31, (2006), 216–228.
3. Smith, J., Bartlett-Hunt, S., Burns, S., "Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonites porous media". *J. Hazard. Mater.*, B96, (2003),91–97.
4. Lawrence, M.A.M., Kukkadapu, R.K., Boyd, S.A., "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium exchanged montmorillonite". *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 13–20.
5. Koh, S.M., Dixon, J.B., "Preparation and application of organominerals as sorbents of phenol, benzene and toluene". *Appl. Clay Sci.*, 18, (2001), 111–122.
6. P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang, J.G. Guo., " Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water". *Environ. Inter.*, 26, (2001), 401-407.
7. L. Zhu, R. Zhu., "Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic–organic bentonites from water". *Sep. Purif. Technol.*, 54, (2006), 71–76.
8. J. Li, Y. Li, J. Lu.," Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites". *Appl. Clay Sci.*, 46, (2009), 314–318.
9. Benhammou, A. Yaacoubi, L. Nibou, B. Tanouti., "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite". *J. Hazard. Mater.*, 140, (2007),104-109.
10. Iveson, S., Litster, J., Hapgood, K., Ennis, B., "Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review". *Powder Technol.*, 117, (2001), 3–39.
11. Perry, R.H and Chilton, C.H., Eds, Chemical Engineer's Handbook, 5th Ed, Mc Graw-hill, (1973),New York.
12. Handbook of pharmaceutical granulation technology, volume 81, Ed, Dilip M.Parikh (1997), New York.

13. Tardos, G. I., Khan, M. I., Mort, P. R. "Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders" *Powder Technology*, 94, (1997), 245-258.
14. Wurster, D.E., Air suspension technique of coating drug particules. A preliminary report. *J.Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, (1959), 48-451.
15. Kristensen, J., Hansen, V.W., "Wet Granulation in Rotary Processor and Fluid Bed: Comparison of Granule and Tablet Properties" *AAPS PharmSciTech.*, 7, (2006), 1-10.
16. Sherringer, P.J. and Oliver, R., "Granulation; monograph, in powder science and Technology, Goldberg, A.S., Ser. Ed., Heyden, (1981), London.
17. Gu, L., Liew, C.V., Heng, P.W., "Wet spheronization by rotary processing: a multistage single-pot process for producing spheroids" *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 30, (2004), 111-123.
18. Holm, P, "Handbook of pharmaceutical granulation technology", (1997), 151-204, New York.
19. Record PC, A review of pharmaceutical granulation technology, *Int. J. Pharm. Tech. and Prod. Mfr.*, 2, (1980), 32-39.
20. Sastry, K.V.S., Fuestenau, D.W., "Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization". *Powder Technol.*, 7, (1973), 97-105.
21. Iveson, S. M., Litster, J. D., Hapgood, K., Ennis B. J., "Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review" *Powder Technol.*, 117, (2001), 3-39.
22. Litster, J.D., Hapgood, K.P., Michaels, J.N., Sims, A., Roberts, M., Kameneni, S.K., Hsu, T., "Liquid distribution in wet granulation: dimensionless spray flux". *Powder Technol.*, 114, (2001), 29-32.
23. Schafer T., Mathiesen C., "Melt pelletization in a high shear mixer: IX. Effects of binder particle size." *Int. J. Pharm.*, 139, (1996), 139-148.
24. Ennis, B.J., Tardos, G., Pfeffer, R. "A microlevel-based characterization of granulation phenomena". *Powder Technol.*, 7, (1991), 97-105.
25. Iveson, S.M., Lister, J.D., "Fundamental studies of granule consolidation part 2 : Quantifying the effects of particle and binder properties". *Powder Technol.*, 99, (1998a), 243-250.
26. Iveson, S.M., Lister, J.D., "Growth regime map for liquid-bound granules". *AICHE J.*, 44, (1998b), 1510-1518.
27. Thornton C., Yin K.K., Adams M.J., "Numerical simulation of the impact fracture and fragmentation of agglomerates" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, (1996), 424-435.

28. Vonk P., Ramaker J.S., Vromans H., Kossen N.W.F., "Growth mechanisms of high-shear pelletisation". *Int. J. Pharm.*, 157, (1997), 93–102.
29. Oulahna, D., Cordier, F., Galet, L., Dodds. J.A., "Wet granulation: the effect of shear on granule properties" *Powder Technol.*, 130, (2003), 238–246.
30. Vialatte, L., (1998). Mécanismes de granulation. application à la granulation par agitation mécanique. Thèse de Doctorat, université de Technologie Compiègne.
31. Knigh, P.C., Johansen,A., Kristensen,H.G, Schaefer,T., Seville, J.P.K "An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer" *Powder Technol.*, 110 (2000), 204–209.
32. Knigh, P.C., "Effect of binder viscosity on agglomeration processes", world Congr. Part.Technol. (1998), 3, p.118.
33. Schaefer, T., "Growth mechanisms in melt agglomeration in high shear mixers". *Powder Technol.*, 117, (2001), 68–82.
34. Fu.,J, Cheong,Y., Reynolds,G., Adams,M., Salman, A., Hounslow,M., "An experimental study of the variability in the proprieties and quality of wet granules". *Powder Technol.*, 140, (2004), 209-216.
35. Fu.,J, Salman,A, Reynolds,G., Adams,M., Hounslow,M., "An experimental study of the impact breakage of wet granules. *Chemical Eng. Sci.*, 60, (2005), 4005-4018.
36. Eliassen, H., Schæfer, T., Kristensen., H. G. "Effects of binder rheology on melt agglomeration in a high shear mixer" *Interat J. Pharmac.*, 176, (1998), 73-83.
37. Keningley, S. T., Knight, P. C., Marson, A. D. "An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour " *Powder Technol.*, 91, (1997), 95-103.
38. van den Dries, K., de Vegt, O. M., Girard, V., Vromans, H. "Granule breakage phenomena in a high shear mixer; influence of process and formulation variables and consequences on granule homogeneity" *Powder Technol.*, 133, (2003), 228-236.
39. Hoornaert, F., Wauters, P. A. L., Meesters, G.M. H., Sotiris E. Pratsinis, Brian Scarlett "Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator" *Powder Technol.*, 96, (1998), 116-128.
40. Saleh, K., Vialatte, L., Guigon, P., "Wet granulation in a batch high shear mixer" *Chemical. Eng. Sci.*, 60, (2005), 3763 – 3775.
41. Johansen, A., Schæfer, T., " Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in a high shear mixer" *European J Pharmac Sci.*, 12,(2001), 297-309.
42. Caillère S., Henin S . et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2) " Ed. Masson, (1982), Paris.

43. Laribi, S., Fleureau, J.M., Grossiord, J.L., and Kbir-Arighuib, N. "comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta.*, 44, (2005), 262-267.
44. Jouenne C.A., "Traité de céramique et matériaux minéraux" Ed. Septima (1990), Paris.
45. Brindly G.W., Brown G., *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*, Mineralogical society (1980).
46. Le Pluart L., (2002), "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, institut national des sciences appliquées de Lyon.
47. 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.
48. Bich. C., (2005), "Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure de cristallographie et activité pouzzolanique " thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon.
49. Figueras, F., "Pillared clays as catalysts" *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457-499.
50. Boudali, K., Ghorbel, L., Tichit, A., Chiche, D., Dutartre., Figueras., F., "Synthesis and characterization of titanium pillared montmorillonites". *Microporous Mater.*, 2, (1994), 537–541.
51. Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Ducouraut, B., Mascherpa, G., Gueguen, D., Bousquet, J., "Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species". *Clays Clay Miner.*, 36, (1988), 369-375.
52. Martín-Luengo, M.A., Martins-Carvalho, H., Ladrière, J., Grange, P., "Fe (III)-pillared montmorillonites: preparation and characterization" *Clay Miner.* 24, (1989), 495-504.
53. Klopogge, J.T., Frost, R.L., "Infrared emission spectroscopy of Al-pillared beidellite". *Appl. Clay Sci.*, 15, (1999), 431–445.
54. Zhu, R., Wang, T., Ge., F. Chen, W., You, Z., "Intercalation of both CTAB and Al₁₃ into montmorillonite" *J. Colloid and Interface Sci.*, 335, (2009), 77–83.
55. Zhu, L., Tian, S., Zhu, J., Shi, Y., "Silylated pillared clay (SPILC): A novel bentonite-based inorgano-organocomposite sorbent synthesized by integral pillaring and silylation" *J. Colloid and Interface Sci.*, 315, (2007), 191–199.
56. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., "Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part I: preparation, characterization and phenol adsorption" *Chemosphere.*, 47, (2002), 711–716.

57. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite". *Microporous Mater.*, 8, (1997), 141–150.
58. Zielke R.C., Pinnavaia J.J., "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxyl-interlayered smectite" *Clays Clay Miner.*, 36, (1998), 403-408.
59. Michot L.J., Pinnavaia, J.J., "Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays", *Clays clay Miner.*, 39, (1991), 634-641.
60. Srinivasan, K.R., Fogler, S.H., "Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects", *Clays clay Miner.*, 38, (1990a), 277-286.
61. Srinivasan K. R., Fogler S. H., "Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Adsorption of benzo(a)pyrene and chlorophenols from aqueous solutions", *Clays Clay Miner.*, 38, (1990 b), 287-293.
62. Montarges E., Moreau A., Michot L. J., "Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay", *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
63. O. Bouras, J. C. Bollinger, M Baudu , H. Khalaf., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Appl. Clay Sci.*, 37, (2007), 240–250.
64. O. Bouras, M. Houari, H. Khalaf., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chem.*, 70, (1999), 221-227.
65. Bouras. O., (2003) "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation" thèse de doctorat, université de Limoges.
66. 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.
67. 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.
68. Christidis GE, Scott PW, Dunham AC. "Acide activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece" *Appl Clay S* (1997), 329-347.
69. Noll, K.E., Gounaris, V. & Hou W.S. (1992), *Adsorption technologie for air and water pollution control*, Lewis Publishers.

70. Weber W.J., Smith J.M, "Simulation and design models for adsorption process" *Environ.Sci.Technol.*, 21,(1987), 1040-1050.
71. Al Mardini, F., Legube, B, "Effect of the adsorbate (Bromacil) equilibrium concentration in water on its adsorption on powdered activated carbon. Part 2: Kinetic parameters" *J. Hazard. Mater.*, 170, (2009), 754–762.
72. Weber J.R., Morris J.C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution" *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), (1963), 31.
73. Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*", *Handlingar.*, 24, (1898), 1–39.
74. Ho, Y.S., McKay, G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat, *Can. J. Chemical. Eng.*, 76, (1998), 822–826.
75. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chemical.*, 57, 4, (1985), 603-619.
76. Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie*. Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany.
77. Hamdaoui O., Naffrechoux E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parametre models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" *J. Hazard. Mater.*, 147, (2007a), 381-394.
78. Langmuir I., "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. American Chemical Society.*, 40, (1918), 1361-1403.
79. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., "Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions", *I &EC Fund.* 5, (1996), 212–223.
80. Dastgheib, S.A., Rockstraw, D. A. "A systematic study and proposed model of the adsorption of binary metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells". *Carbon* 40 (2002) 1853–1861.
81. Porter, J. F. McKay, G. Choy, K. H., " The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory". *Chemical Eng. Sci.*, 54, (1999), 5863-5885.
82. Sheindorf, C., Rebhun, M., Sheintuch, M., A Freundlich-type multico isotherm. *J Colloid and Interface Sci.*, 79, (1981), 136-142.
83. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M. "Antagonistic Competitive Equilibrium Modeling for the Adsorption of Ternary Metal Ion Mixtures from Aqueous Solution onto Bagasse Fly Ash" *Ind. Eng. Chemical. Res.*, 47, (2008), 3129-3137.

84. Butler J.A.V., Ockrent,C., “Studies in electrocapillarity III” J. Phys. Chemical., 34, (1930), 2841-2859.
85. Markham, A.C., Benton, A.F., “the adsorption of gas mixtures by silica” J. American Chemical. Soc., 53, (1931), 497-506.
86. Kock, D. van Deventer, “An evaluation of isotherms in the description of competitive adsorption equilibria”, Chemical. Eng. com., 160, (1997), 35-58.
87. Yesuf, J.N., DeVantier, B.A., Chevalier, L.R. “Bisolute equilibrium studies for the sorption of basic dyes on a GAC from Almond Shells: A nonlinear approach” Water Air Soil Pollut., 8, (2008), 387-393.
88. Wang R.C.,Yang J.J., “Competitive adsorption of bisolute phenols onto granular activated carbon”, J of chinese Chemical Institute Eng., 28, (1997), 185-195.
89. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M.,” Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash” Chemical Eng J. 117, (2006), 79–91.
90. McKay, G., Al-Duri, B., “Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlation” Chemical Eng. J., 41, (1989), 9-23.
91. Duygulu, Y. B., (2004)” Decolorization of synthetic dye solutions by using basaltic tephra and clinoptilolite” thèse de doctorat, School of natural and applied sciences of middle east technical university.
92. Mattson J.S., Mark H. B., “Activated carbon: Surface chemistry and adsorption from solution”, Marcel DEKKER INC., (1971), 129-157. New York.
93. Weber W.J., (1972), “Adsorption in physical process of water quality control”, Ed. by METCALF. R. L. et PITZ J.N., Willey-Interscience, N.Y., chap 5, 199-259.
94. Bouabane E.H., (1993), ”Adsorption sur charbon actif de molécules organiques. Comparaison des paramètres de l’adsorption obtenues à l’aide de différents modèles, these de doctorat, Université de Limoges.
95. Lee . M.A., Snoekink. V.L., Crittenden. J.C., “Activated carbon adsorption of humic substances. J. Am. Water Wks. ASS., 73, (1981) , 440-446.
96. Martin. R.J, Al-Bahrani. K.S, “Adsorption studies using gas-liquid chromatography. III Experimental factors influencing adsorption”, Water Res., 12, (1978), 879-888.
97. Dash, R.R., balomajumder, C., Kumar, A., “Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon” Chemical. Eng. J., 146, (2009), 408–413.
98. Wang, S., Ariyanto., E.” Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite” J. Colloid and Interface Sci., 314, (2007), 25–31.

99. 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.
100. Thomas, H.C., "heterogeneous ion exchange in a flowing system", *J. Am. Chemical. Soc.*, 66, (1944), 1664-1666.
101. Montarges, E., Moreau, A., Michot, L. J., "Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay", *Appl. Clay Sci.*, 13, (1998), 165-185.
102. Jiang, J.Q., Cooper, C., Ouki, S., "Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance" *Chemosphere.*, 53, (2003), 53-62.
103. Zeng, X.Q., "Sorptions of wastewater containing reactive red X-3B on inorgano-organic pillared bentonite" *J Zhejiang Univ SCIENCE B* 7, (2006), 314-319.
104. Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J.X, Shen, W., Frost, R. L., Yuan, P., "Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite Implications for water purification", *J. Hazard. Mater.*, 154, (2008), 1025-1032.
105. Zermane, F., Naceur, M.W., Cheknane, B., Ait Messaoudene, N., "Adsorption of Humic Acids by a Modified Algerian Montmorillonite in Synthesized Seawater" *Desalination.*, 179, (2005), 375-380.
106. Bouras, O., Houari, M., Khala, H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite". *Toxico. Envi. Chemical.*, 70, (1999), 221-227.
107. Leroux, V., Labbe, J. C., Nguyen, T. T., Shanahan, M. E. R., "Wettability of non-reactive Cu/Si-Al-O-N systems I. Experimental results", *J. Eur. Ceramic Soc.* 21, (2001), 825-831.
108. Ohshima, H., Henry's function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles *J. Colloid Interface Sci.*, 180, (1994), 299-301.
109. Thielmann, F., Naderi, M., Ansari, M. A., Stepanek, F., "The effect of primary particle surface energy on agglomeration rate in fluidised bed wet granulation", *Powder Technol.*, 181, (2007), 160-168.
110. Hamdani, J., Moes, A.J., Amighi, K. "Development and evaluation of prolonged release pellets obtained by the melt pelletization process", *Int. J. Pharm.* 245, (2002), 167-177.
111. Sun, Q., Yang, L. "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle" *Water Res.*, 37, (2003), 1535-1544.
112. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T., "Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite". *J. Colloid Interface. Sci.*, 294, (2006), 255-264.

113. Ozacar, M., Sengil, A. I., "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon", *Adsorption* 8 (2002), 301–308.
114. Olgun, A., Atar, N., "Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste". *J. Hazard. Mater.* 161, (2009), 148-156.
115. Turabik, M., "Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method". *J. Hazard. Mater.* 158, (2008), 52–64.
116. Aravindhan, R., Rao, J.R., Nair, B.U., "Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*" *J. Hazard. Mater.*, 142, (2007), 68–76.
117. Gupta, V.K. Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal, a review", *J. Environ. Manage.*, 90, (2009), 2313–2342.
118. Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., "Activated carbon adsorption of some phenolic compounds", *Adsorption*, 9, (2003), 107-115.
119. Polaert, I., Fortuny, A., Stuber, F., Fabregat, A., Delmas, H. (2000). "Competitive adsorption of some phenolic compounds in water on activated carbon", 14th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Czech Republic.
120. Suzuki, M. (1991). "Adsorption engineering". New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.
121. De Kock, F.P., Van Deventer, J.S.J., "An evaluation of isotherms in the description of competitive adsorption equilibria", *Chemical. Eng. Comm.*, 160, (1997), 35-58.
122. Hamdaoui, O. "Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns", *J of Hazard. Mater.*, B138, (2006), 293–303.